UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MIZELLBILDUNG NICHTIONISCHER SEIFEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Joachim Martell
aus Moers

Göttingen 1976

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MIZELLBILDUNG NICHTIONISCHER SEIFEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Joachim Martell
aus Moers

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof.Dr. M. Kahlweit

Korreferent: Prof.Dr. H.-Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 1976

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Kahlweit im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen in der Zeit von Oktober 1972 bis September 1976 angefertigt.

Herrn Professor Dr. M. Kahlweit bin ich für die Anregung und fortwährende Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Fräulein R. Struck danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten, Herrn D. Luckmann für die Anfertigung der Zeichnungen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Präparation der Substanzen	5
III.	Theorie der Kinetik der Mizellbildung	16
IV.	Polyoxyäthylenverbindungen in wäßriger Lösung	28
V.	Bestimmung der cmc	33
VI.	Die T-Sprung-Apparatur	61
VII.	Die Phasentrennung von Triton-X-100 und Marlophen-810	64
VIII.	Die Fluoreszenztitration von Triton-X-100	77
IX.	Kinetik der Mizellbildung nichtionischer Seifen	88
X.	Zusammenfassung	112
XI.	Literatur	115

I. EINLEITUNG

Mizellen sind Assoziationskolloide, deren Monomere, in ein flüssiges Medium gebracht, von selbst, d.h. aus thermodynamischen Gründen Assoziate bilden, die in einem ungehemmten Gleichgewicht mit ihren Einzelmolekülen stehen. Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, daß für diese Fähigkeit das Bauprinzip des betreffenden organischen Moleküls verantwortlich ist. Es scheint notwendig zu sein, daß in dem Molekül zwei räumlich getrennte Bereiche vorhanden sind, ein hydrophiler und ein hydrophober.

Der hydrophobe Teil besteht aus nicht bzw. schwach polarisierbaren Atomgruppen wie zum Beispiel n- und iso-Alkanen, Alizyklen und Aromaten, der hydrophile aus polaren oder ionisierbaren Gruppen wie zum Beispiel $-COO^{\ominus}$, $-NH_3^{\oplus}$, $-SO_4^{\ominus}$, $-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ [1].

Bei dem Assoziationsvorgang wird der hydrophobe Teil aus einem wäßrigen Medium mit Kohlenwasserstoff-H_2O-Wechselwirkung in einen Zustand gebracht, der durch Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffketten untereinander gekennzeichnet ist. Zur gleichen Zeit werden die Kopfgruppen dichter zusammengepreßt und ebenfalls einem Wechsel ihrer Umgebung unterworfen [2].

Obwohl die kolloidale Natur der Seifenlösungen schon lange bekannt war, ist als eigentlicher Entdecker der Existenz kolloidaler Aggregate McBain [3] anzusehen.

Hartley [4] entwickelte dann aus seinen Befunden das Modell einer kugelförmigen Partikel, welches auch heute noch Gültigkeit hat (Abb. 1).

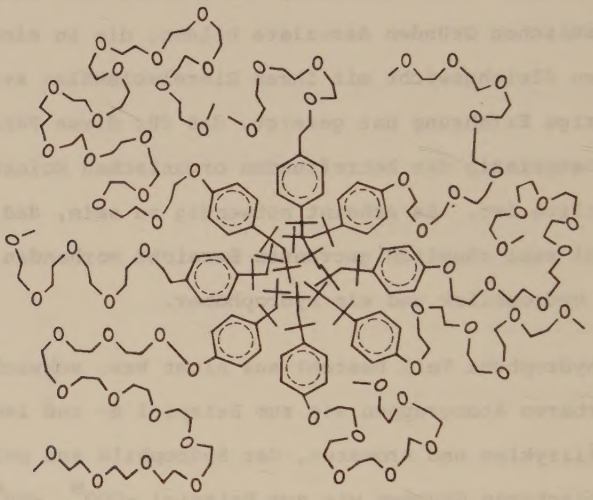


Abb.1. Modell einer nichtionischen Mizelle vom $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$-Typ.

Die Konzentration, bei der der Assoziationsvorgang einsetzt, wird als kritische Mizellkonzentration oder cmc bezeichnet. Bei ihr ändert sich eine Reihe physikalischer Parameter sprunghaft (Abb. 2).

Mizellare Aggregate sind gut als Modellsysteme für das Verhalten amphiphiler Moleküle in wäßriger Lösung und ihrer membranartigen Assoziation zu gebrauchen. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Kinetik der Mizellbildung mit einer T-Sprung-Apparatur an folgenden nichtionischen Seifen untersucht:

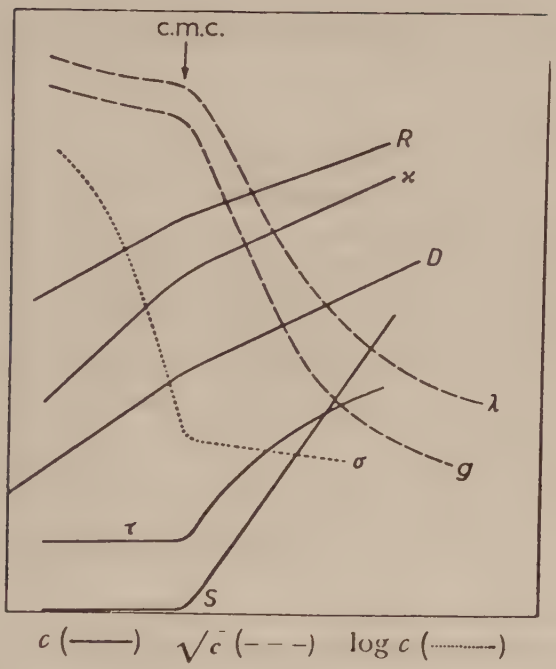


Abb. 2:

Änderungen in den physikalischen Eigenschaften einer ionischen Seife. Aufgetragen sind

R Brechungsindex, D Dichte, κ spezifische Leitfähigkeit,

τ Trübung, S Löslichkeit eines wasserunlöslichen Farbstoffs

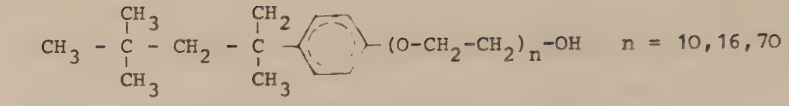
gegen die Konzentration c der Seife;

g osmotischer Koeffizient, λ Äquivalentleitfähigkeit

gegen $\sqrt{c}$;

σ Oberflächenspannung gegen log c.

(Nach MUKERJEE [5]).



Nichtionische Seifen haben gegenüber den ionischen den Vorzug, daß die Interpretation der Ergebnisse nicht durch Faktoren wie Änderung des Dissoziationsgrades der Mizellen, Oberflächenladung, Abstoßung des Monomers und der Mizellen, etc., beeinträchtigt wird. Ein Nachteil ist jedoch zweifellos die Schwierigkeit, eine Detektion für den Prozeß der Mizellbildung zu finden. Es ist dies wohl auch der Grund dafür, daß bis heute trotz zahlreicher Veröffentlichungen über ionische Seifen und ihre Kinetik [6-10] nur sehr wenige über nichtionische vorhanden sind [11,12].

Trotz zahlreicher Schwierigkeiten erlangt die Kinetik der Mizellbildung zunehmendes Interesse. So wurde zum Beispiel auch entdeckt, daß viele Medikamente in wäßriger Lösung typisch kolloidales Verhalten besitzen. In diese Gruppe gehören Verbindungsklassen wie Sulfonamide, Amphetamine, Penicilline und Barbiturate. Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß Medikamente in so hohen Konzentrationen im Plasma vorkommen, daß sie die cmc überschreiten, so scheint doch in vielen Fällen das amphiphile Verhalten und damit die Fähigkeit für eine Anreicherung an Grenzflächen eine notwendige Voraussetzung für ihre Wirksamkeit zu sein [13]. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß auch die Aggregation von Phosphorlipiden, die einen Grundbaustein der Cytoplasmamembranen

tierischer und pflanzlicher Zellen darstellen, zunehmendes Interesse findet.

II. PRÄPARATION DER SUBSTANZEN

Zur Untersuchung der Eigenschaften und der Kinetik mizellarer Systeme wurden Ende 1972 von Herrn Professor Kahlweit drei Dissertationen vergeben. Die drei Arbeiten waren dadurch voneinander abgegrenzt, daß die Messungen an anionischen (Herrmann [14]), kationischen (Ostner [15]) und nichtionischen (Martell) durchgeführt werden sollten. Um die Meßergebnisse gut vergleichen zu können, mußten die Grundgerüste der Seifen ähnlich sein. Erwünscht war weiterhin die Möglichkeit, mit verschiedenen physikalischen Methoden Messungen an Lösungen dieser Seifen ausführen zu können.

Gemessen werden sollten die Größen der Mizellen mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung und die Kinetik der Mizellbildung mit Sprungverfahren. Mit ESR-Messungen sollte in Analogie zur Veröffentlichung von Fox [16] die Frequenz bestimmt werden, mit der ein Seifenmolekül die wäßrige mit der mizellaren Phase vertauscht.

Aus diesen Gründen mußten die Moleküle folgende Eigenschaften besitzen:

(1) ein eingebautes schweres Atom wie z.B. Brom,

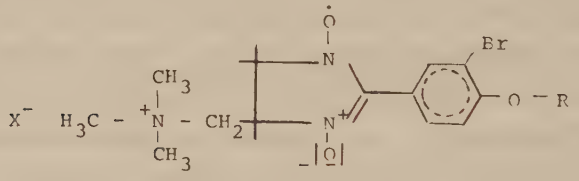
(2) eine chromophore Gruppe, deren Extinktionskoeffizient sich bei der Mizellbildung ändert,

(3) eine ionisierbare Gruppe,

(4) eine radikalische Gruppe.

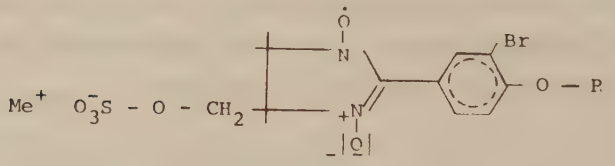
Es wurde deshalb versucht, folgende Verbindungen zu synthetisieren:

kationisches Tensid



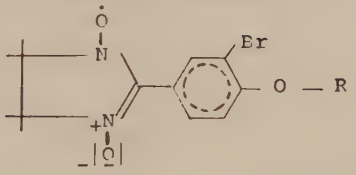
wobei X^- = Cl^-, Br^- oder J^- und -R eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette ist;

anionisches Tensid



wobei Me^+ = Li^+, Na^+ oder K^+ und -R wieder eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette ist.

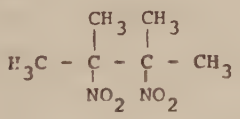
nichtionisches Tensid



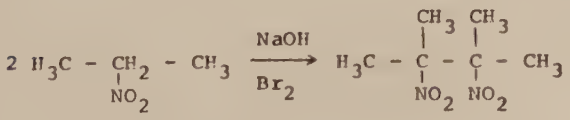
Diese Art der Verbindungen besitzt eine große Langzeitstabilität der radikalischen Gruppe [17,18]. Wegen der Anwesenheit der beiden hydrophilen -N-O-Gruppen sollte sie sich außerdem durch gute Wasserlöslichkeit auszeichnen.

Um Erfahrungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nitroxylradikalen zu gewinnen, wurde zunächst das nichtionische Tensid von Herrmann, Ostner und mir synthetisiert. Der Synthesenweg war folgender:

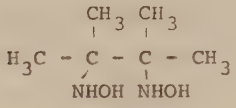
(1) Herstellung von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan [19,20]:



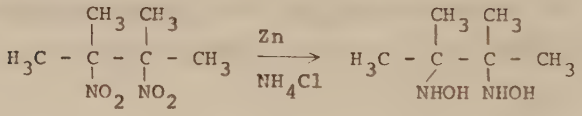
Dazu wurden 2-Nitropropan mit Brom und NaOH zu 2,3,-Dimethyl-2,3-dinitrobutan kondensiert:



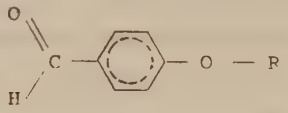
(2) Herstellung von N,N'-Dihydroxy-2,3-diamino-2,3-dimethylbutan [21]:



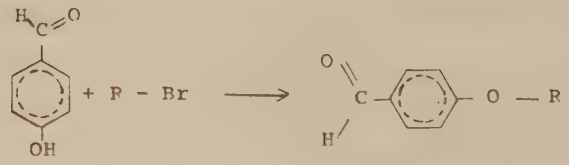
2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan wurde in 50 %-iger äthanolischer Lösung mit Ammoniumchlorid und Zinkstaub reduziert:



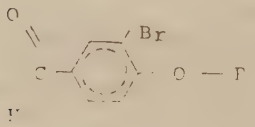
(3) Synthese von p-Alkoxybenzaldehyden [22]:



Es wurde p-Hydroxybenzaldehyd mit Alkylbromid veräthert:

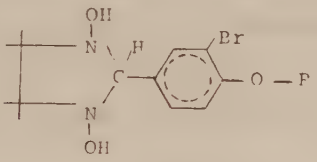


(4) Bromierung der p-Alkoxybenzaldehyde [23]:

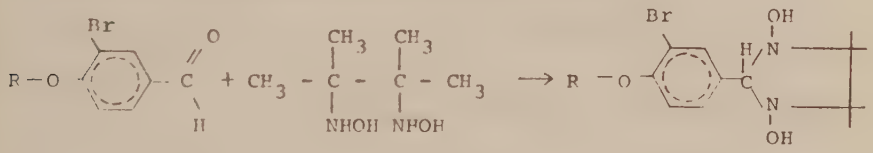


Dazu wurde p-Alkoxybenzaldehyd mit Br_2 in CCl_4 umgesetzt:

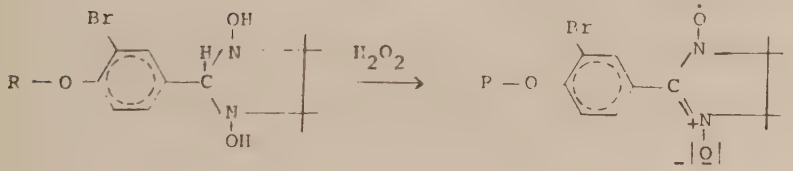
(5) Herstellung von 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2[4-alkoxy,3-brom-phenyl]tetrahydroimidazol:



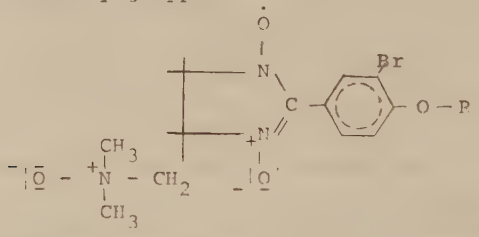
Es wurde N,N'-Dihydroxy-2,3-diamino-2,3-dimethylbutan mit 4-Alkoxy-3-brombenzaldehyd kondensiert:



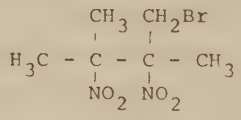
(6) Oxydation von 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2[4-alkoxy,3-brom-phenyl]tetrahydroimidazol mit H_2O_2 unter Katalyse von Na_2WO_4 und Titriplex:



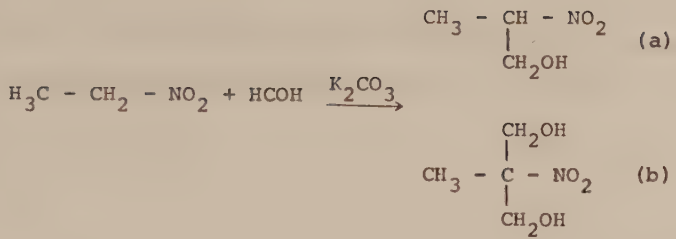
Zur Reinigung des Endproduktes wurde eine Säulenchromatographie auf SiO_2 mit Cyclohexan/$CHCl_3$ 1 : 1 ausgeführt. Wir erhielten auf diese Weise einen in blauschwarzen Nadeln kristallisierenden Festkörper. Leider war auch bei R = - CH_2 - CH_3 die Wasserlöslichkeit noch < 10^{-4} M/l. Um die Wasserlöslichkeit zu erhöhen, mußte deshalb versucht werden, auch in die nichtionische Seife ein weiteres hydrophiles Zentrum einzuführen. Ich wählte eine Aminoxydgruppe:



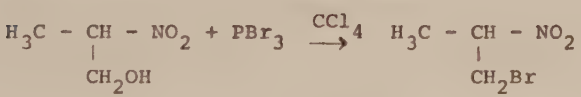
Damit war der Syntheseweg für mich und Ostner zunächst der gleiche. In einer Vorstufe mußten wir das 2-Methyl-2-brommethyl-2,3-dinitrobutan herstellen,



und anschließend das Bromatom in einer nucleophilen Substitution durch eine Dimethyl- bzw. Trimethylaminogruppe ersetzen. Dazu wurde in einer Aldehyd-Nitroparaffin-Reaktion Nitroäthan mit Formaldehyd zu 2-Nitropropanol-1 umgesetzt [24]:

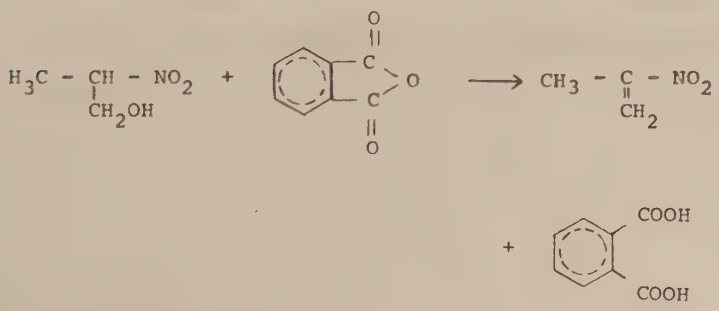


Produkt (b) wurde größtenteils durch Ausfrieren von (a) getrennt, und das verbleibende Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Dann wurde die Hydroxygruppe des 2-Nitropropanol-1 gegen Brom ausgetauscht, wodurch 1-Brom-2-nitropropan entstand:

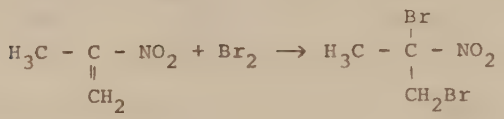


Der anschließende Versuch, das 1-Brom-2-nitropropan in einer Seigle-Hass-Peaktion mit Nitropropan zu 2-Methyl-2-brommethyl-2,3-dinitrobutan zu verknüpfen, schlug fehl.

In einem zweiten Versuch wurde 2-Nitropropanol-1 mit Phthalsäureanhydrid zu 2-Nitro-prop-1-en dehydratisiert:



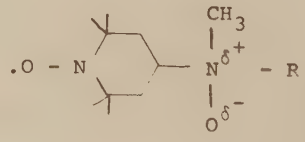
Die anschließende Bromierung von 2-Nitro-prop-1-en in CCl_4 mit elementarem Brom lieferte 1,2-Dibrom-2-nitropropan:



Diesmal sollte das 2-Methyl-2-brommethyl-2,3-dinitrobutan durch Reaktion von 1,2-Dibrom-2-nitropropan mit dem Natrium- oder Kaliumsalz der 2-Nitropropane erhalten werden. Leider schlugen auch diese Versuche fehl.

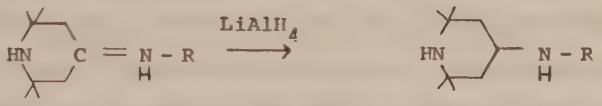
Untersuchungen an dem obenhergestellten, nichtionischen, radikalischen Molekül zeigten außerdem, daß die Verbindung doch weniger stabil war, als in der Literatur angegeben. Bereits nach einigen Tagen hatten sich die blauschwarzen Kristalle an der Oberfläche bräunlich verfärbt. Alkoholische Lösungen konnten chromatographisch in eine blaue und eine rote Fraktion getrennt werden. Die rote Fraktion ließ sich mit H_2O_2 dann wieder zur blaugefärbten Verbindung aufoxidieren. Nur in Lösung aufbewahrt, besitzt die Substanz eine große Stabilität.

Unter dem Eindruck dieser Beobachtung versuchte ich dann, Derivate des 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinoxyls herzustellen:

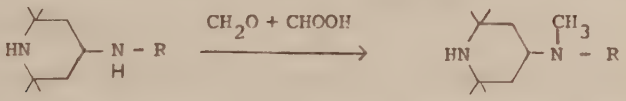


Ausgangsprodukt war das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidon, das mit einem langkettigen primären Amin zum entsprechenden Azomethin kondensiert wurde:

Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in Äther wurde das sekundäre Amin gewonnen:

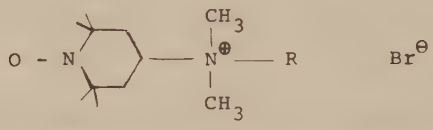


Das sekundäre Amin wurde dann in einer Leuckart-Wallach-Reaktion zum tertiären Amin umgesetzt. Wegen sterischer Hinderung reagierte dabei der Ringstickstoff, wie auch schon früher beobachtet [25], nur in untergeordnetem Maße:

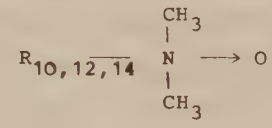


Die tertiäre und die sekundäre Amingruppe wurden dann in wäßriger Lösung mit H_2O_2 oxydiert. Auf diese Weise wurde eine orangefarbene zähe Flüssigkeit erhalten, die in einer Trockenpistole getrocknet wurde. Anschließend versuchte ich, das hochviskose Produkt chromatographisch zu reinigen. Leider trat bei SiO_2 und Al_2O_3 als Trägermaterial und auch verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen Zersetzung ein, bei der der Sauerstoff der Radikalgruppe abgespalten

wurde. Zur gleichen Zeit wurden von Ostner erste ESR-Messungen an folgenden Seifen gemacht:



Seine Ergebnisse waren, daß die ESR-Spektren unterhalb und oberhalb der cmc bei verschiedenen Temperaturen keine auf Austauschprozesse zurückführbaren Linienverbreiterungen zeigen [15]. Aus diesem Grunde bestand kein Anlaß mehr, mich weiter mit dieser Verbindungsklasse zu befassen. Deshalb wurden anschließend Aminoxide



nach folgendem Schema hergestellt:

(a) Herstellung des tertiären Amins aus einem käuflich erworbenen primären mit Ameisensäure-Formaldehyd und anschließende Destillation.

(b) Oxydierung des tertiären Amins mit 30 %igem H_2O_2.

(c) Trocknung.

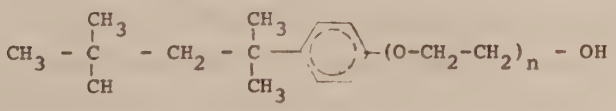
(d) Wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton.

Leider mußte ich dann feststellen, daß bei der Methode der cmc-Bestimmung mit Magnesiumanilinosulfonat als Fluores-

zenzindikator die Aminoxide keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern, was sicherlich auf die Adsorption geringer Spuren von H_2O_2 zurückzuführen war [26]. Da auch bei dem Temperatursprung mit den gleichen Schwierigkeiten zu rechnen war, wurden auch die Aminoxide wieder verlassen.

Es wurden Triton-X-Detergentien der Firma Rohm und Haas erworben, die folgendermaßen aufgearbeitet wurden: Das Produkt wurde in Äther gelöst, über Na_2SO_4 getrocknet und durch einen Membranfilter filtriert, um ionische Verunreinigungen, die als schwache Trübung zu erkennen waren, zu beseitigen. Die ätherische Lösung wurde dann bei -20 °C stehengelassen und das ausgefallene feste Triton-X in einer thermostatierbaren Zentrifuge abzentrifugiert. Der im Produkt enthaltene Äther wurde im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt.

Triton-X-Seifen werden industriell hergestellt durch Anlagerung von Äthylenoxid an p-t-octylphenol. Aus diesem Grunde waren nur Materialien erhältlich, deren Äthylenoxidkettenlänge einer Poisson-Verteilung entsprach. Die allgemeine Formel für Triton-X-Seifen ist:



In dieser Arbeit wurden Triton-X-100 mit n = 9-10, Triton-X-165 mit n = 16 und Triton-X-705 mit n = 70 untersucht. Das Clouding-Phänomen wurde zusätzlich noch an Marlophen-810 studiert.

III. THEORIE DER KINETIK DER MIZELLBILDUNG

Die treibende Kraft der Mizellbildung ist die Hydrophobie der C-H-Ketten der Tensidmoleküle, also die Tendenz des Systems H_2O-Tensid, die Grenzfläche zwischen den Kohlenwasserstoffketten und dem Lösungsmittel zu verkleinern. Aus diesem Grunde bilden sich kugelförmige Partikeln mit einer charakteristischen Größenverteilung. Für diese Größenverteilung vermutet man die in Abb.3 dargestellte Form.

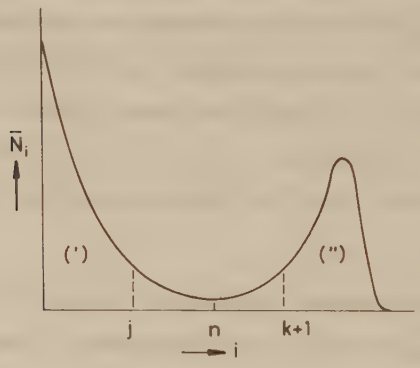


Abb. 3.

Die Teilchen mit der größten Häufigkeit mögen die mittlere Aggregationszahl i = m besitzen. Da diese Form in der Regel von den intensiven Zustandsparametern wie T oder P abhängt, kann man die Kinetik der Mizellbildung mit Hilfe der Relaxationsverfahren untersuchen.

Abb.4a gibt die Größenverteilung einmal bei ϑ_1 vor dem T-Sprung und ϑ_2 nach dem T-Sprung wieder.

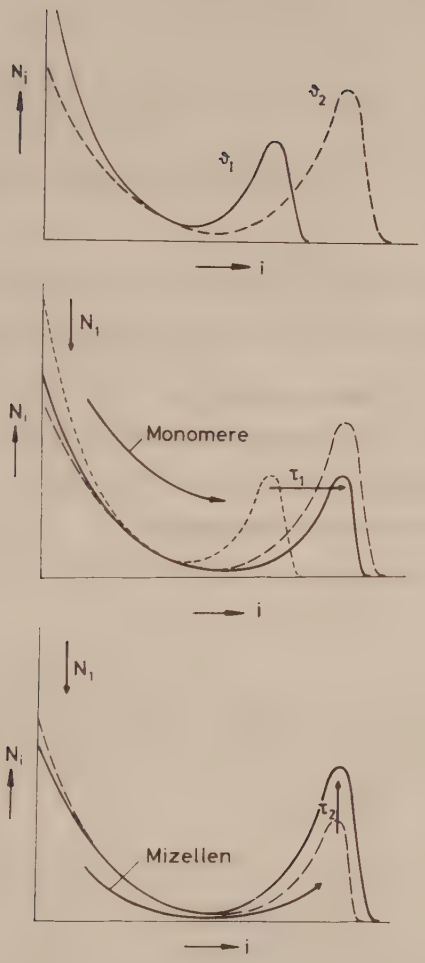

N_i
ϑ_1
ϑ_2
i
(a)
N_1
N_i
Monomere
τ_1
i
(b)
N_1
N_i
τ_2
Mizellen
i
(c)

Abb. 4.

Bei der Übergang von der einen zur anderen Form sind dann zwei Teilschritte zu erwarten:

(1) eine relativ rasche Verschiebung der Größenverteilung vom alten zum neuen Schwerpunkt (Abb.4b) - dies ohne wesentliche Änderung der Gesamtzahl der Mizellen - und daran anschließend

(2) eine vergleichsweise langsame Veränderung der Gesamtzahl der Mizellen vom alten zum neuen Wert (Abb.4c).

Zur quantitativen Beschreibung dieser beiden Vorgänge nimmt man an, daß die Mizellen ausschließlich durch Reaktionen zwischen Monomeren und Aggregaten der Klasse (i) entstehen, daß also die Reaktionsgleichung

$$(1) + (i-1) \underset{b_i}{\overset{a_{i-1}}{\rightleftharpoons}} (i) \quad ; \quad i \geq 2 \qquad \text{(III.1)}$$

gilt. Insofern besteht eine starke Analogie zwischen der Kinetik der Mizellbildung und der der Keimbildung bei Phasenumwandlungen erster Ordnung [27].

Der erste Lösungsversuch stammt von Scheraga und Mitarbeitern [9]. Er beschränkt sich auf die Analyse des zweiten langsamen Relaxationsvorganges. Die Autoren nahmen an, daß die Mizellen stabiler seien als die anderen kleineren Aggregate und daß dementsprechend die Dissoziation der Mizellen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Ferner ersetzten sie die Verteilung der größeren Aggregate

um $i \approx m$ durch eine monodisperse Verteilung an der Stelle $i = m$. Unter diesen Annahmen ergibt sich für die Zeitkonstante des langsamen Relaxationsvorganges

$$1/\tau_2 = m\, b_m\, X \qquad \text{(III.2)}$$

mit

$$X \equiv (N - \bar{N}_1)/\bar{N}_1 \qquad \text{(III.3)}$$

Hierin bezeichnet

$$N \equiv \sum_1 i\, N_i \qquad \text{(III.4)}$$

die Gesamtzahl aller Monomere je Volumeneinheit und $\bar{N}_1$ die Anzahl der freien Monomere je Volumeneinheit.

Die ersten Messungen verschiedener Autoren schienen den vorausgesagten linearen Anstieg von $1/\tau_2$ mit X zu bestätigen. 1973 konnten jedoch Herrmann und Kahlweit [28] am System H_2O-NaDS zeigen, daß $1/\tau_2$ mit wachsendem X zunächst rasch ansteigt, um für höhere X deutlich abzuflachen.

1976 veröffentlichten Aniansson und Wall [29] eine Theorie beider Relaxationsvorgänge, worin sie für die Zeitkonstante des schnellen Relaxationsvorganges berechneten:

$$1/\tau_1 = \frac{\bar{b}_m}{\sigma^2} + \frac{\bar{b}_m}{\bar{m}}\, X \qquad \text{(III.5)}$$

$\bar{b}_m$: Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion im Bereich der Aggregate um i = m;

$\sigma^2 = \overline{m^2} - \bar{m}^2$: Streuung um den Mittelwert der Aggregationszahl in diesem Bereich.

$1/\tau_1$ ist also eine lineare Funktion der Gesamtkonzentration des Detergens, aus deren Steigung man $\bar{b}/m$ erhält. Der Schnittpunkt mit der $1/\tau_1$-Achse liefert $\bar{b}/\sigma^2$ und damit eine Aussage über die Breite der Größenverteilung.

Für die Zeitkonstante des langsamen Relaxationsvorganges erhielten sie

$$1/\tau_2 = \frac{\bar{m}^2}{\bar{N}_1 \; R \; 1 + (\sigma^2/\bar{m}) \; X} \quad ; \quad X > 0.1 \qquad \text{(III.6)}$$

mit

$$R \equiv \sum_{j}^{k+1} (b_i \; \bar{N}_i)^{-1} \qquad \text{(III.7)}$$

Hierin bezeichnen die Grenzen der Summe in Gl.(III.7) den Bereich des Minimums der Größenverteilung in Abb.3.

Die langsame Relaxationszeit

Kehren wir noch einmal zu einem Relaxationsexperiment zurück. Nach der Theorie wird ein schneller Relaxationsvorgang mit τ_1 erwartet, der einer schnellen Verschiebung der Größenverteilung der Mizellen ohne Erhöhung ihrer Zahl

entspricht. Der zweite Vorgang entspräche dann der Änderung der Gesamtzahl der Mizellen, d.h. je nach den Versuchsbedingungen einer Nettoneubildung bzw. -auflösung der Aggregate. Welche Reaktionsschritte bei dem langsamen Relaxationsvorgang geschwindigkeitsbestimmend sind, läßt sich à priori nicht vorhersagen. Betrachtet man jedoch Abb.3, so wird es sicher einen geschwindigkeitsbestimmenden Bereich geben, der im Minimum der Größenverteilung zu suchen ist. Diese "kritische" Region sei gekennzeichnet durch die Aggregationszahl

$$j \leq i \leq k+1$$

Es sei ferner die Region $1 \leq i \leq j-1$ durch (') und die Region $i \geq k+1$ durch (") gekennzeichnet. Wie schon erwähnt, wurde eine Analyse sowohl des schnellen als auch des langsamen Relaxationsvorganges von Aniansson und Wall veröffentlicht. Der Ausgangspunkt ihrer Analyse ist identisch mit der Keimbildungstheorie und deren Kontinuitätsgleichung

$$-dN_i/dt = j_{i+1} - j_i \qquad \text{(III.8)}$$

In Analogie zum ersten Fickschen Gesetz wird die Flußgleichung für einen Fluß j_i der Aggregate aus der Klasse (i-1) in die Klasse (i) eingeführt:

$$j_i = a_{i-1} N_1 N_{i-1} - b_i N_i \quad ; \quad i \geq 2 \qquad \text{(III.9)}$$

Darin bedeutet N_i die Zahl der Aggregate der Klasse (i) pro Volumeneinheit. Eine der beiden Reaktionskonstanten a_{i-1} oder b_i läßt sich eliminieren, wenn man die Gleichgewichtsbedingung $j_i = 0$ benutzt:

$$\bar{N}_i/\bar{N}_1\ \bar{N}_{i-1} = a_{i-1}/b_i = K_i \qquad \text{(III.10)}$$

$\bar{N}_i$: Gleichgewichtskonzentration von N_i.

Ersetzt man die Assoziationskonstante in Gl.(III.9), so wird folgendes Ergebnis erhalten:

$$j_i = b_i\ \bar{N}_i\ [x_1(1 + x_{i-1}) + x_{i-1} - x_i] \qquad \text{(III.11)}$$

mit $x_i = (N_i - \bar{N}_i)/\bar{N}_i$, der relativen Abweichung der Aggregate der Klasse (i) vom Gleichgewicht.

Die Massenbilanz lautet folgendermaßen:

$$\sum_i i N_i = \sum_1 i \bar{N}_i \equiv N \qquad \text{(III.12)}$$

In der Analyse wurde von Aniansson und Wall der Beitrag der Aggregate in der kritischen Region vernachlässigt. Statt Gl.(III.12) erhielten sie

$$\sum' i\ x_i\ \bar{N}_i + \sum'' i\ x_i\ \bar{N}_i = 0 \qquad \text{(III.13)}$$

Diese Vereinfachung ist jedoch nur zulässig für Konzentrationen deutlich oberhalb der cmc. Aus den Gl. (III.8), (III.11) und (III.13) wurde dann

$$1/\tau_1 = \frac{\bar{b}''}{\sigma^2} + \frac{\bar{b}''}{m} \cdot X \qquad \text{(III.14)}$$

erhalten.

$\bar{b}''$: Durchschnittsdissoziationskonstante der b_i im Bereich (").

$$m \equiv \sum'' i \, \bar{N}_i / \sum'' \bar{N}_i \qquad \text{(III.15)}$$

$$\sigma^2 \equiv \sum''(i-m)^2 \cdot \bar{N}_i / \sum'' \bar{N}_i \qquad \text{(III.16)}$$

Für den langsamen Relaxationsprozeß erhielten sie

$$1/\tau_2 = \frac{m^2}{\bar{N}_1 \cdot R} \cdot \frac{1}{1 + (\sigma^2/m)\, X} \qquad \text{(III.17)}$$

$$R \equiv \sum_{j}^{b+1} (b_i \, \bar{N}_i)^{-1}$$

Obwohl diese quantitativen Ergebnisse den Vergleich mit dem Experiment ermöglichen, so muß bis jetzt doch die Frage offenbleiben, ob die Zuordnung der τ_1 und τ_2 zu den von der Theorie vorausgesagten Prozessen richtig ist und ob die Formeln den Kurvenverlauf von τ_1 und τ_2 nahe der cmc beschreiben.

Von Kahlweit und Chan [30] wurde dann auch eine andere Formel für τ_2^{-1} erhalten:

$$1/\tau_2 = \frac{m(k+1)}{\bar{N}_1 R} \quad \text{für} \quad X \geq 0{,}1 \tag{III.18}$$

Um die Ergebnisse von Aniansson und Kahlweit vergleichen zu können, seien die Ergebnisse noch einmal gegenübergestellt:

Aniansson und Wall

$$1/\tau_2 = \frac{\bar{m}^2}{\bar{N}_1 R} \cdot \frac{1}{1 + (\sigma^2/m)\, X}$$

$$X \geq 0{,}1$$

Kahlweit und Chan

$$1/\tau_2 = \frac{\bar{m}(k+1)}{\bar{N}_1 R}$$

Zum Vergleich ist es fernerhin nötig, die Konzentrationsabhängigkeit des "Widerstands R" im kritischen Bereich zu untersuchen. In Analogie zur Theorie der Keimbildung [27] ersetzen wir in der Gleichung

$$R \equiv \sum_j^{k+1} (b_i \bar{N}_i)^{-1}$$

die b_i durch ihren mittleren Wert im geschwindigkeitsbestimmenden Bereich:

$$b_i \approx b_k$$

$$R \equiv (\bar{b}_k)^{-1} \cdot \sum_{j}^{k+1} (\bar{N}_i)^{-1} \qquad \text{(III.19)}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der N_i läßt sich auf folgende Weise beschreiben:

$$\bar{N}_i = \bar{N}_1 \cdot \exp(-\Delta G_i/kT) \qquad \text{(III.20)}$$

Nach einigen mathematischen Umformungen erhielt Kahlweit für die Konzentrationsabhängigkeit der $\bar{N}_i$ folgendes Ergebnis:

$$\bar{N}_i \sim x^{i/m} \qquad \text{(III.21)}$$

Trägt man also $\bar{N}_i(x)/\bar{N}_i(x=1)$ gegen X auf, erhält man folgendes Bild (Abb. 5):

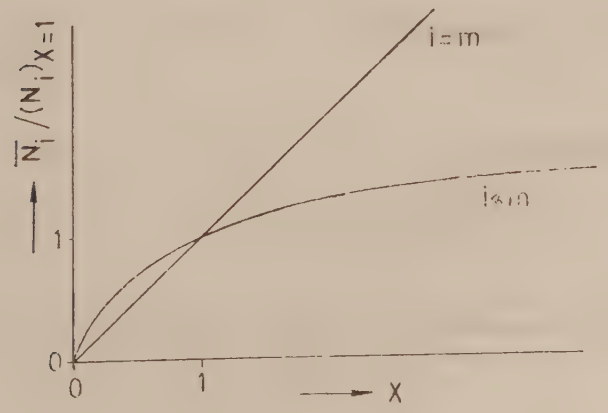


Abb. 5.

Für $i = m$ steigt N_i linear mit X an. Je kleiner jedoch $i/\bar{m}$ wird, um so rascher steigt $\bar{N}_i$ bei niedrigem X an, um dann bei höheren Werten um so rascher abzuflachen.

Kehren wir zur Berechnung von R zurück: Dazu ersetzen wir in Gl.(III.19) die Summe durch das Integral und entwickeln ΔG_i in Gl.(III.20) um das Minimum $i = n$ der Größenverteilung im geschwindigkeitsbestimmenden Bereich. Da dort die erste Ableitung verschwindet, ergibt sich

$$\Delta G(i) = \Delta G_n - \gamma (i-n)^2 \qquad \text{(III.22)}$$

mit

$$\Delta G_n \equiv \Delta G(i=n) \quad \text{und} \quad \gamma \equiv -1/2 \left.\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial i^2}\right|_{i=n} \qquad \text{(III.23)}$$

Damit folgt aus Gl.(III.19)

$$R = [\bar{b}_n N_1 \cdot \exp(-\Delta G_n/kT)]^{-1} \cdot \int_j^{k+1} di \exp[-\gamma (i-n)^2/kT] \qquad \text{(III.24)}$$

und nach Ausdehnung der Integrationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$

$$R = (\pi k T/\gamma)^{1/2} (\bar{b}_n \bar{N})^{-1} \qquad \text{(III.25)}$$

worin unter Verwendung von Gl.(III.20) $\bar{N}_n = \bar{N}(i=n)$ bezeichnet.

Die Größe

$$d \equiv (\pi k T/\gamma)^{1/2} \qquad \text{(III.26)}$$

ist, abgesehen vom Faktor $\sqrt{\pi}$, derjenige Abstand von i = n, an dem $\bar{N}_i/N_n = e$ ist. Es ist daher sinngemäß, d als effektive Breite des Minimums um i = n zu bezeichnen. Damit wird

$$R = d/\bar{b}_n \bar{N}_n \qquad \text{(III.27)}$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl.(III.6) und (III.18) ein, so ergibt sich nach Aniansson und Wall:

$$1/\tau_2 = \frac{\bar{m}^2 \bar{b}_n \bar{N}_n}{\bar{N}_1 d} \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\bar{m}}\right)^2 X\right]^{-1} \qquad \text{(III.28)}$$

und nach dieser Arbeit:

$$1/\tau_2 = \frac{\bar{m}(k+1) \bar{b}_n \bar{N}_n}{\bar{N}_1 d} \qquad \text{(III.29)}$$

Setzt man fernerhin

$$k + 1 \approx \bar{m} - \sigma \qquad \text{(III.30)}$$

und $\bar{N}_n = N_1 X^{n/\bar{m}}$ und ersetzt $\bar{N}_1$ durch cmc = N^*, so folgt:

Aniansson und Wall

$$1/\tau_2 \sim \frac{\bar{b}_n \bar{m}^2}{d} \cdot X^{n/m} \left[1 + \left(\frac{\sigma^2}{\bar{m}}\right) X\right]^{-1} \qquad \text{(III.31)}$$

Kahlweit und Chan

$$1/\tau_2 \sim \bar{b}_n \, \bar{m} \, \frac{\bar{m} - \sigma}{d} \, x^{n/\bar{m}} \qquad \text{(III.32)}$$

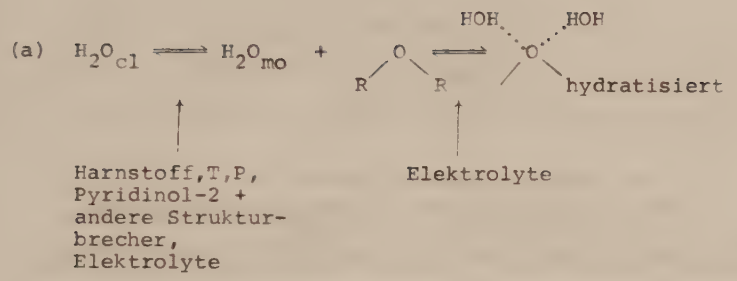
Im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse soll untersucht werden, ob die Theorie in der Lage ist, den Verlauf und die Konzentrationsabhängigkeit der $1/\tau$-Kurven zu erklären.

IV. POLYOXYÄTHYLENVERBINDUNGEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG [31]

In diesem Abschnitt soll kurz das Wesentlichste über das Verhalten der Polyoxyäthylenverbindungen in wäßriger Lösung gesagt werden, da dies die Voraussetzung für das Verständnis von Triton-X-Detergentien ist. Seifen vom Typ der Polyoxyäthylenverbindungen haben folgende allgemeine Strukturformel:

$$R - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH$$

mit R = P-t-Octylphenol, -n-Alkanen usw. Der hydrophile Teil des Moleküls stellt die Polyoxyäthylenkette dar, der hydrophobe den Rest R. Bringt man die reine Substanz in Wasser, so daß eine Konzentration oberhalb der cmc entsteht, stellen sich in diesem binären System folgende Gleichgewichte ein:



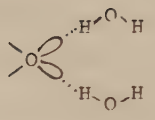
(b) $n[R(H_2O)_F(O-CH_2-CH_2OH)(H_2O)_s] \rightleftharpoons [R-O-CH_2-CH_2-OH(H_2O)_t]_n$

$+ n\,R\,H_2O + (s-t)_n\,H_2O$

T,P,Elektrolyte,
Harnstoff usw.

Wie diesem vereinfachten Schema zu entnehmen ist, hat man demnach viele Faktoren zu berücksichtigen, besonders dann, wenn nicht ein binäres, sondern ein ternäres System vorliegt. Im Folgenden sollen die Fragen beantwortet werden, wie die Monomere in wäßriger Lösung vorliegen, welche Vorgänge die Mizellbildung beeinflussen und was das Phänomen des "clouding" ist.

Im allgemeinen wird heute angenommen, daß im monomeren Zustand sowohl die Kohlenwasserstoffketten als auch die Ätherbrücken hydratisiert vorliegen. Die Wasserstruktur nahe der $-CH_2$-Ketten hat dabei eine geordnete, eine "ice-like-structure". Der Sauerstoff der Ätherbrücken liegt in folgender Form vor:



Durch die beiden freien Elektronenpaare und die große Elektronegativität des Sauerstoffs entsteht eine negative Partialladung. Aus diesem Grunde ist der Äthersauerstoff in der Lage, Wasserstoffbrücken mit dem Wasser zu bilden, die in der Größenordnung von 3 bis 3,5 kcal/mol liegen und stark temperaturabhängig sind [32].

Nach dem Obengesagten beschreibt also Schema (a) das Verhalten der Monomere. Damit läßt sich der Einfluß von Wasserstrukturbrechern und Elektrolyten verstehen. Alle Stoffe, die in der Lage sind, das Gleichgewicht zwischen Wasserclustern und Monomeren zugunsten der Monomere zu verschieben, bewirken einen höheren Hydratisierungsgrad des Äthersauerstoffs und deshalb eine Stabilisierung der Monomere in Wasser. In diese Gruppe gehören Harnstoff, Pyridinol-2, Tetramethylharnstoff usw. Der Einfluß der 1:1-Elektrolyte ist insofern ein anderer, als sie in direkte Konkurrenz mit den Ätherbrücken um das Wasser treten können, d.h. also, es kann zu einer Dehydratisierung und Destabilisierung der Monomere kommen. Eine Ausnahme hiervon machen die Protonen, die bei einem niedrigen pH in der Lage sind, den Äthersauerstoff zu protonieren und Oxoniumionen zu bilden, die dann stark solvatisiert sind.

Der Einfluß der Temperatur auf (a) läßt sich rasch erklären: Durch Temperaturerhöhung kommt es zum Aufbrechen der H-Brücken des Wassers und des Äthersauerstoffs.

Es liegen also zwei gegenläufige Effekte vor, einmal eine für die Polyoxyäthylenverbindungen günstige Verschiebung des H_2O-Gleichgewichts, zum anderen eine Sprengung der H-Brücken mit dem Äthersauerstoff. Welcher Effekt stärker zur Geltung kommt, hängt sowohl von der Kettenlänge der EO-Ketten als auch von der Temperatur selbst ab. Grundsätzlich beeinflussen sämtliche Faktoren, die die Stabilität der Monomere in Wasser beeinflussen, auch die Mizellbildung und die cmc. cmc-erniedrigend wirken alle Stoffe, die die Hydratisierung der Ätherbrücken verhindern und umgekehrt. Bei der Mizellbildung selbst sind noch weitere Faktoren zu berücksichtigen, zum Beispiel die hydrophoben Bindungen der Kohlenwasserstoffketten, die durch Harnstoff geschwächt werden, und ein starker Entropiegewinn, der sich aus Schema (b) erklärt. cmc-erniedrigend sind auch alle Verbindungen, die in Wechselwirkung mit den Kohlenwasserstoffketten im Sinne einer Stabilisierung der hydrophoben Bindungen treten können.

Wird eine bestimmte Temperatur im System H_2O-Detergens überschritten, so erreicht man zuerst eine Trübung und anschließend eine Phasentrennung. Es kommt dabei in einem Temperaturbereich von weit unterhalb der Entmischungstemperatur bis kurz davor zu einem Wachstum der Mizellen von

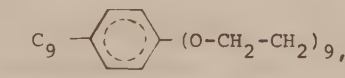
ca. 60 Å Durchmesser bis zu einer Größe, die makroskopisch sichtbar ist. So wurde von K. Kuriyama [33] an $C_{10}H_{21}$-$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_{12}$-O-$CH_3$ festgestellt, daß bis 2 bis 3 °C unterhalb der Entmischungstemperatur eine Zunahme der Aggregationszahl um den Faktor 4 eintrat. Der untersuchte Temperaturbereich war von 10 bis 72 °C, der "cloud point" wurde bei einer Konzentration von 2 g/l mit 75,5 °C angegeben. Becher [31] kommt in seiner Arbeit zu ähnlichen Ergebnissen bei Seifen des Typs $C_nH_{2n+2}(\text{-}O\text{-}Ch_2\text{-}CH_2)_6$-OH mit n = 8,10,12,14,16. Der Unterschied ist allerdings, daß er eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Mizellgewichts mit der Temperatur erhält.

Als völlig gesichert darf angesehen werden, daß Seifen vom Typ der Polyoxyäthylenverbindungen ein Wachstum der Mizellen zeigen, welches nahe dem cloud point stark zunimmt.

Der molekulare Vorgang der Entmischung ist in einem raschen Aufbrechen der H-Brücken des Äthersauerstoffs zu suchen. Dabei werden einzelne Moleküle völlig dehydratisiert und in das Innere einer Mizelle verlagert, ein Vorgang, den man als Selbstsolubilisierung bezeichnet und der nur bei nichtionischen Seifen eintritt.

Der cloud point wird durch die gleichen Faktoren beeinflußt wie die Mizellbildung. H_2O-Strukturbrecher erhöhen demnach die Entmischungstemperatur, Elektrolyte können sie senken usw.

In meiner Arbeit wurde der Einfluß von NaCl, Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Pyridinol-2 auf den Entmischungsvorgang an Marlophen 810,



und Triton-X-100 untersucht. Die Ergebnisse werden in einem gesonderten Kapitel diskutiert.

V. BESTIMMUNG DER cmc

Bringt man bestimmte Detergentien in wäßrige Lösung, so werden oberhalb einer gewissen Konzentration - im Folgenden cmc oder kritische Konzentration der Mizellbildung genannt - Assoziate gebildet, die sich in ungehemmtem Gleichgewicht mit ihren Monomeren befinden. Dabei werden annähernd isometrische Partikel gebildet, welche etwa den Durchmesser der zweifachen Länge der amphiphilen Moleküle besitzen. Nimmt man eine einheitliche Assoziatgröße als berechtigte Näherung an, so kann man das Massenwirkungsgesetz für die Aggregation ansetzen [1]:

$$n\, N_1 \rightleftharpoons A_n \qquad (V.1)$$

wenn es sich um ungeladene Partikel handelt und die Wassermoleküle vernachlässigt werden.

Es ergibt sich dann:

$$a_n/a_1^n = K_n = e^{-\Delta G_n/RT} \qquad (V.2)$$

Schreibt man Gl.(2) in logarithmischer Form und ersetzt die Aktivitäten durch die entsprechenden Konzentrationen, so erhält man

$$\log c_1 = \frac{1}{n} \log(c - c_1) - \frac{1}{n} \log n + \frac{\Delta G_n}{2{,}3\ nRT} \qquad (V.3)$$

c_1 : Monomerenkonzentration

c : Gesamtkonzentration

n : Aggregationszahl

Die Steigung dieser Funktion ist bei kleinem c etwa gleich eins. Sie biegt dann um und nähert sich asymptotisch einer Geraden mit der Neigung 1/n.

Gleichung (V.3) läßt sich nicht explizit nach c_1 auflösen. Doch gilt mit guter Näherung bei größerem n unterhalb der cmc

$$c_1 = c \quad (c \ll \text{cmc}) \qquad (V.4)$$

Oberhalb der cmc kann geschrieben werden:

$$\log c_1 = \frac{1}{n} \log c - \frac{1}{n} \log n + \frac{\Delta G_n}{2{,}3\ nRT} \qquad (V.5)$$

Die Geraden, die durch Gl. (V.4) und (V.5) dargestellt werden, schneiden sich in einem Punkt, den man als cmc definiert. Es gilt also

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \log \text{cmc} + \frac{1}{n} \log n = \frac{\Delta G_n}{n\ 2{,}3\ RT} \qquad \text{(V.6)}$$

Die cmc ist also um so genauer bestimmbar, je größer n und je weiter der Konzentrationsbereich zur Konstruktion der Geraden ist. Abbildung 6 gibt schematisch den Verlauf von log c_1 als Funktion von log c wieder. Kurve 1 stellt bei gleichem ΔG_n wie bei Kurve 2 die Abhängigkeit von c_1 dar; dabei ist $n_1 \ll n_2$.

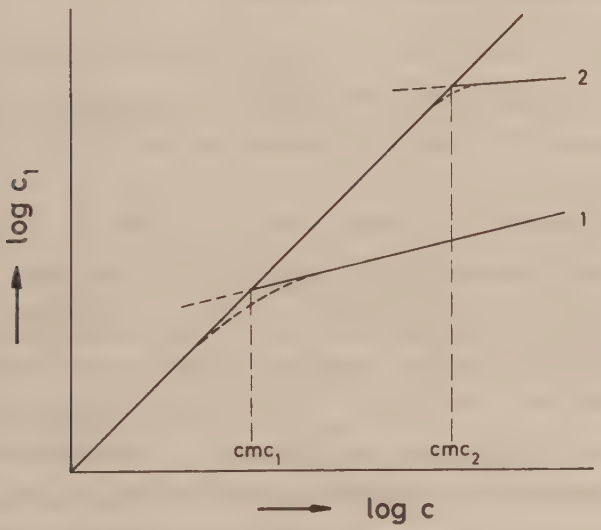
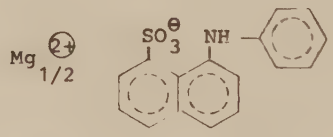


Abb. 6.

Zur Bestimmung der cmc ist es also notwendig, die physikalischen Eigenschaften der Lösung in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration zu untersuchen. Die Methoden, mit denen man die kritische Konzentration der Mizellbildung untersucht, lassen sich grob in zwei Klassen einteilen: Bei der einen werden keine Additive benötigt, bei der zweiten werden in der Regel Farbstoffe zugesetzt und die Änderung der Spektraleigenschaften gemessen.

In dieser Arbeit wird versucht, durch Messung der Oberflächenspannung und Änderung der Spektraleigenschaften von Mg-8-Anilinonaphtalinsulfonsäure-1 (Mg-ANS) die kritische Konzentration zu bestimmen,



Mg-ANS

Der Nachteil der ersten Methode ist, daß nur in einem recht engen Temperaturbereich gearbeitet werden kann, da eine Verdunstung des Lösungsmittels an der Oberfläche stattfindet, die bei höheren Temperaturen die Konzentrationsangaben verfälscht. Der zweite, wesentlichere Nachteil ist aus Abb.7 ersichtlich. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Geraden ist wenig gut definiert, so daß mit einem größeren Fehler bei der Bestimmung der kritischen Konzentration zu rechnen ist. Aus diesen Gründen wurden alle Bestimmungen der cmc mit Mg-ANS ausgeführt.

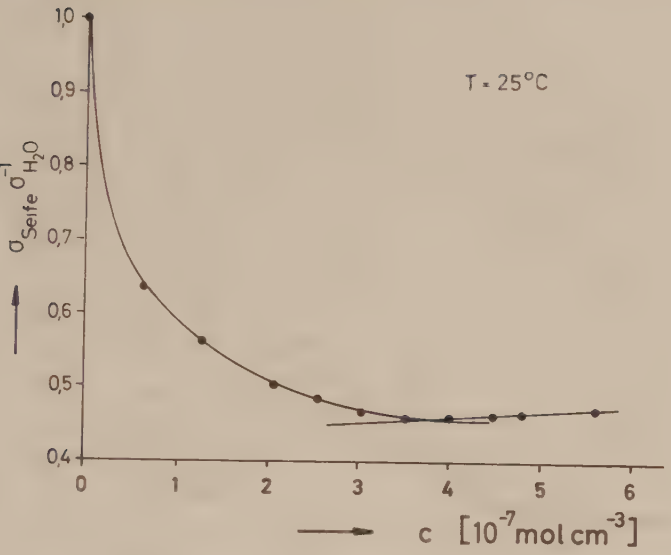


Abb.7. Relative Oberflächenspannung von Triton-X-100 in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration.

Dazu wurden ein UV-Spektrum (Abb.8) von Mg-ANS in wäßriger Lösung und Fluoreszenzspektren (Abb.9) mit und ohne Triton-X-100 aufgenommen. Bei den Fluoreszenzspektren mit Triton-X-100 läßt sich folgende Beobachtung machen:

(1) Es findet eine Bandenverschiebung statt beim Übergang des Mg-ANS von der wäßrigen zur mizellaren Phase (ca. 28 nm bei einer Konzentration an Triton-X-100 von ungefähr dem 1.4-fachen der cmc).

(2) An der cmc kommt es zu einer starken Erhöhung der Fluoreszenzintensität [31].

Letzterer Effekt wurde ausgenutzt, um die kritischen Konzentrationen von Triton-X-100, -165 und -705 zu bestimmen. Es wurde wie folgt vorgegangen:

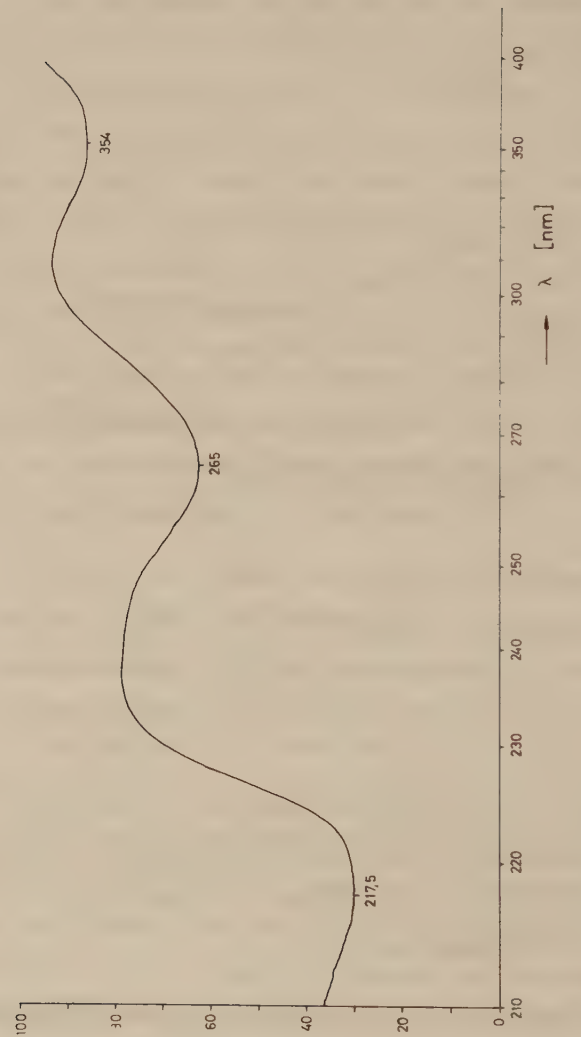


Abb.8. UV-Spektrum einer $1{,}3 \cdot 10^{-5}$-molaren Mg-ANS-Lösung.

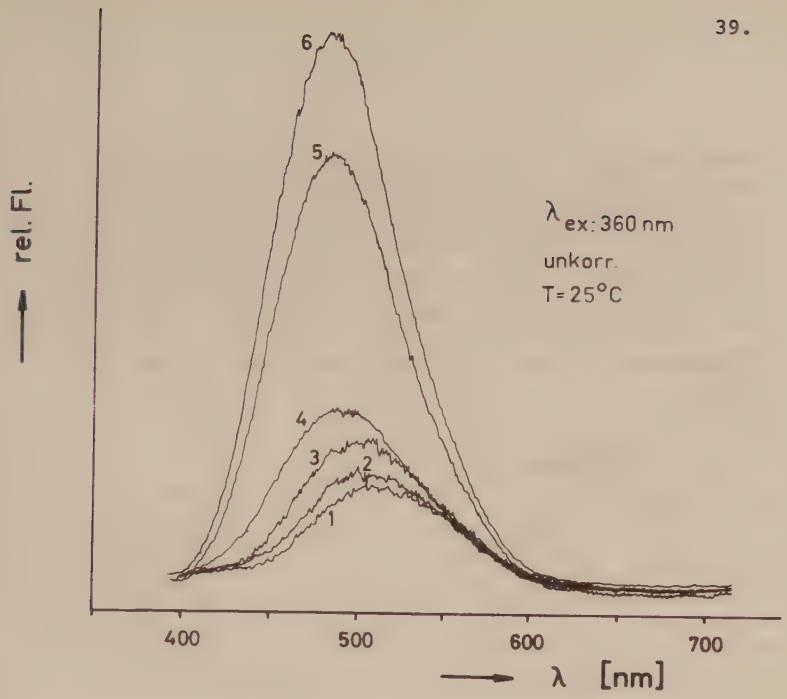


Abb.9. Fluoreszenzintensität von Mg-ANS in Abhängigkeit von der Triton-X-Konzentration:

1	$2 \cdot 10^{-5}$ mol Mg-ANS/1	
2	"	+ $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol Triton-X-100/1
3	"	2,4 "
4	"	3,2 "
5	"	4 "
6	"	4,8 "

Das Ammoniumsalz der 8-Anilinonaphtalinsulfonsäure-1 wurde von der Firma Merck erworben, in der Hitze gelöst und mit $Mg(NO_3)_2$ versetzt. Beim Abkühlen setzte sich Mg-ANS in Form grüner Kristalle ab, die filtriert und fünfmal aus H_2O umkristallisiert wurden.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckmann DK 2a aufgenommen, die Fluoreszenzspektren mit einem Aminco-Bowman-Spektrofluorometer. Es ist mit einem Doppelmonochromator ausgerüstet, der sowohl die Emissions- als auch die Anregungswellenlänge einzustellen gestattet. Da es möglich

war, die Küvette zu thermostatieren, wurde die Meßzelle mit einem Thermoelement versehen und die Fluoreszenzintensität bei einer Seifenkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Bryans XY-Schreiber aufgezeichnet. Eine komplette Serie der dabei erhaltenen Kurven zeigt Abb. 10.

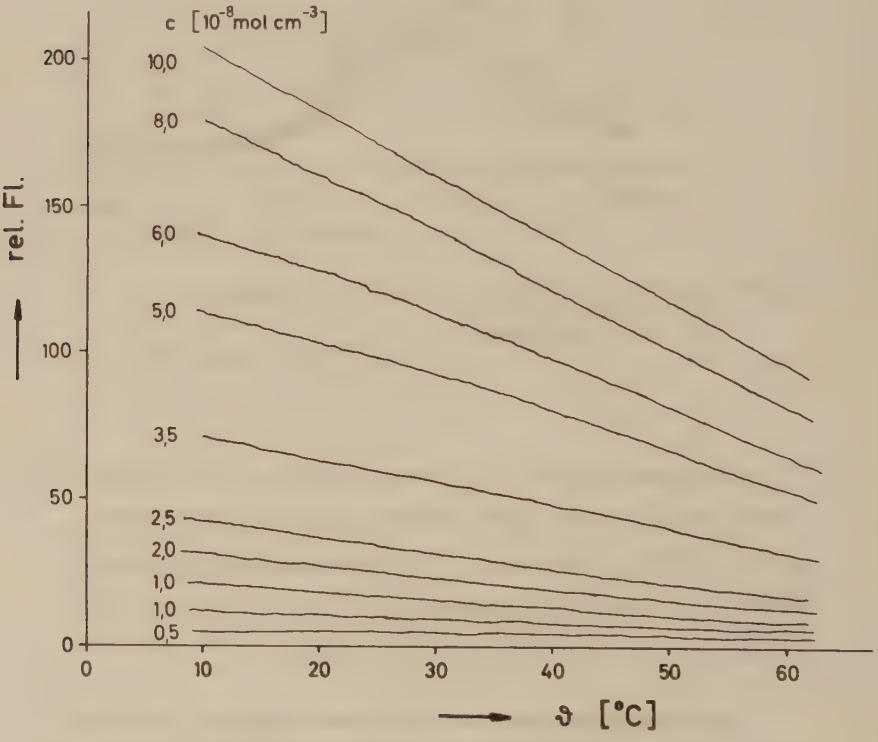


Abb.10. Fluoreszenzintensität von $2 \cdot 10^{-5}$ mol Mg-ANS/l in Abhängigkeit von der Triton-X-705-Konzentration.

Die Konzentration des Fluoreszenzindikators betrug in allen Fällen $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, die Anregungswellenlänge 360 nm, die Emissionswellenlänge 490 nm.

Trägt man bei einer Temperatur die Fluoreszenzintensität gegen die Seifenkonzentration auf, so erhält man für Triton-X-100, -165 und -705 die in Abb. 11, 12 und 13 dargestellten Kurven.

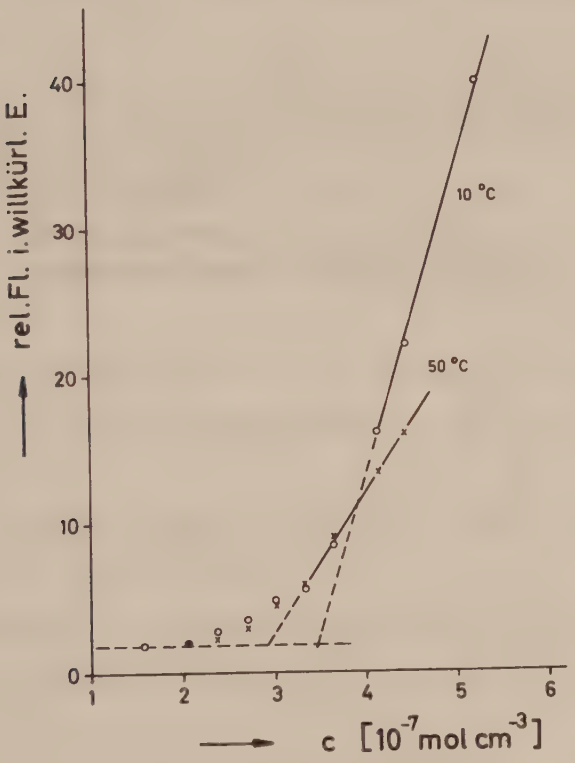


Abb.11. Fluoreszenzintensität von $2 \cdot 10^{-5}$ mol Mg-ANS/l in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 und 50 °C.

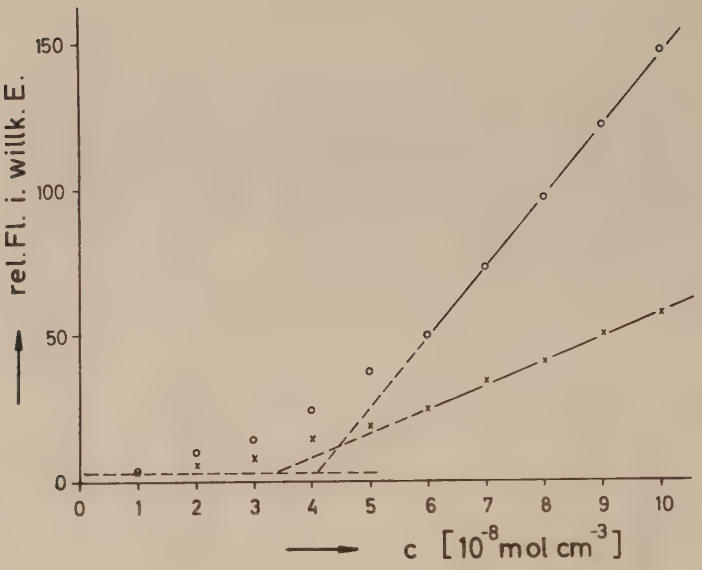


Abb.12. Fluoreszenzintensität von $2 \cdot 10^{-5}$ mol Mg-ANS/l in Abhängigkeit von der Triton-X-165-Konzentration bei 10 und 50 °C.

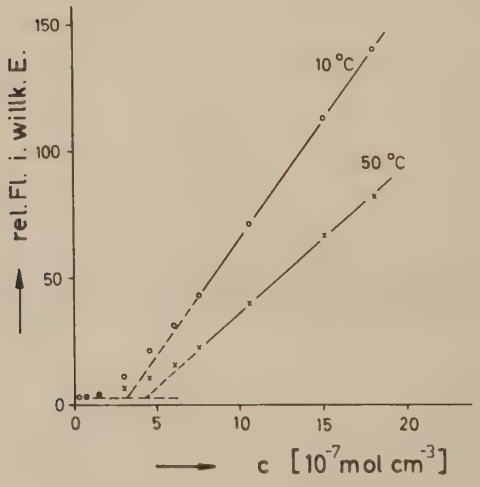


Abb.13. Fluoreszenzintensität von $2 \cdot 10^{-5}$ mol Mg-ANS/l in Abhängigkeit von der Triton-X-705-Konzentration bei 10 und 50 °C.

Auch hier ist ein Übergangsbereich vorhanden, der allerdings weniger stark ausgeprägt ist als bei der Bestimmung der cmc mittels Oberflächenspannung (vgl. Abb.7, 11,12 und 13). Ferner läßt sich feststellen, daß die Fluoreszenzintensitäten bei niedrigen Temperaturen größer sind als bei höheren. Hierfür kommen vier Faktoren in Betracht:

(1) Da die cmc bei 10 °C höher ist als bei 50 °C, ist die Konzentration der Mizellen größer und damit die Menge des gebundenen Mg-ANS.

(2) Die Assoziationskonstante der Adsorption von Mg-ANS an die Mizellen wird mit steigender Temperatur verschoben.

(3) Es findet ein Wachstum der Mizellen statt, bei dem die Gesamtzahl der Bindungsplätze auf den Mizellen erniedrigt wird.

(4) Thermische Desaktivierung durch Erhöhung der Stoßzahl mit steigender Temperatur.

Um den unter (4) beschriebenen Vorgang zu untersuchen, wurde die Fluoreszenzintensität von Mg-ANS in 10 %ige wäßriger Dioxanlösung aufgenommen (Abb.14). Da hier keine Mizellen existieren und demnach kein Adsorptionsgleichgewicht, wird eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Mg-ANS-Konzentration erwartet. Ferner sollte die Intensität bei zum Beispiel 50 °C niedriger sein als bei 10 °C.

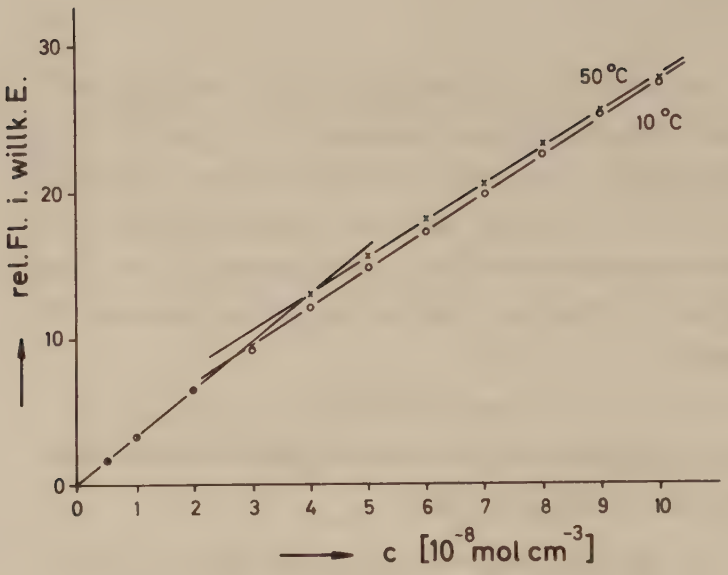


Abb.14. Fluoreszenzintensität von Mg-ANS in 10 %iger wäßriger Dioxanlösung.

Gefunden wurde aber, daß

(1) sowohl bei 10 °C als auch bei 50 °C eine Assoziation von Mg-ANS eintritt (bei 10 °C tritt die Assoziation bei ca. $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, bei 50 °C bei ca. $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l Mg-ANS ein) und

(2) bei hohen Mg-ANS-Konzentrationen bei 50 °C die Fluoreszenzintensitäten höher sind.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß Mg-ANS in wäßriger Lösung Dimere bildet, die nicht fluoreszenzfähig sind [34]:

$$A + A \rightleftharpoons (AA) \qquad (a)$$

$$(AA) + h\nu \rightleftharpoons (A^*A) \qquad (b)$$

Der Komplex (A^*A) gibt seine Anregungsenergie in Form von Wärme an die Solvensmoleküle ab. Ist die Bildungsenthalpie $-\Delta H^*$ des angeregten Dimers viel kleiner als RT, so wird es rasch dissoziieren nach dem Schema:

$$(A^*A) \rightleftharpoons A^* + A \qquad (c)$$

Ist $-\Delta H^*$ groß genug, kann es zur Umkehrung des Prozesses kommen, d.h. ein angeregtes Monomer bildet mit einem sich im Grundzustand befindenden einen Komplex (A^*A), der seine Energie dann in der obenbeschriebenen Weise verliert.

Abbildungen 15 bis 24 geben die kritischen Konzentrationen der Mizellbildung in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die dabei abgebildete Fehlerbreite kommt hauptsächlich durch die graphische Auswertung zustande, d.h. durch die Bestimmung des Schnittpunktes der beiden Geraden. Aus diesem Grunde wurde ein maximaler Fehler eingezeichnet, der ungefähr 5 % beträgt.

Abbildungen 15 bis 24 liefern folgende Informationen:

(1) Bei Zugabe von NaCl kommt es zu einer Erniedrigung der cmc.

(2) Die Wasserstrukturbrecher Harnstoff und Pyridinol-2 bewirken eine Erhöhung der cmc; dabei hat Pyridinol-2 eine mehrfach stärkere Wirkung als Harnstoff.

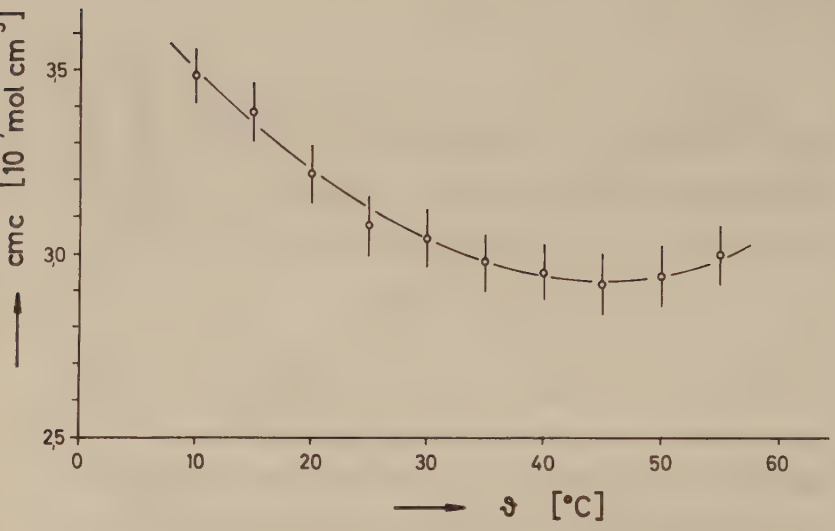


Abb.15. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100.

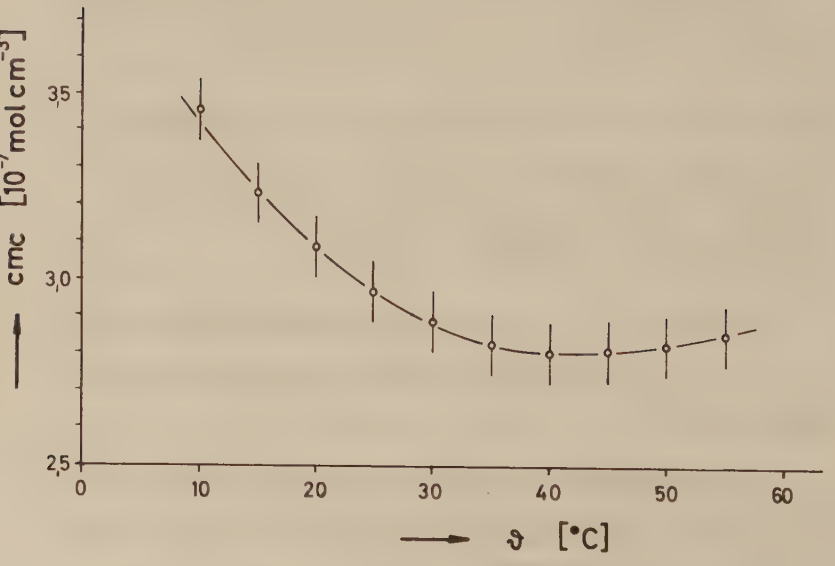


Abb.16. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in 0,1-molarer NaCl-Lösung.

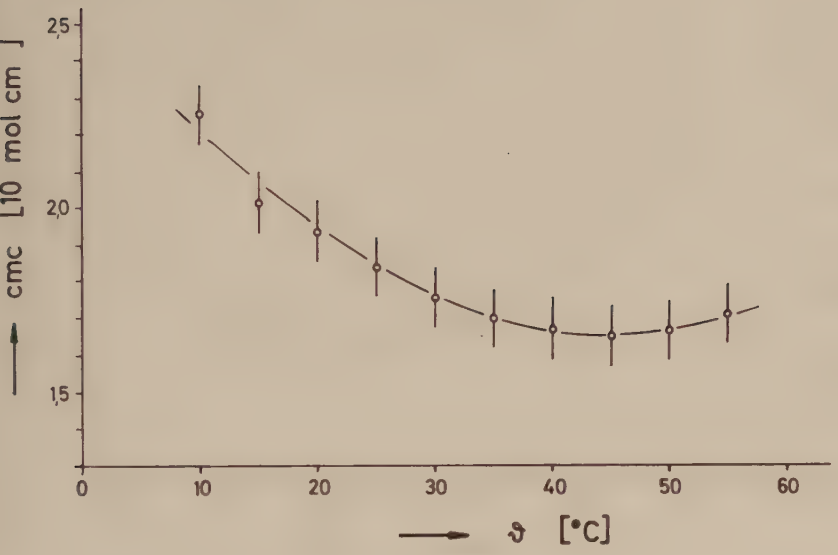


Abb.17. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in 0,5-molarer NaCl-Lösung.

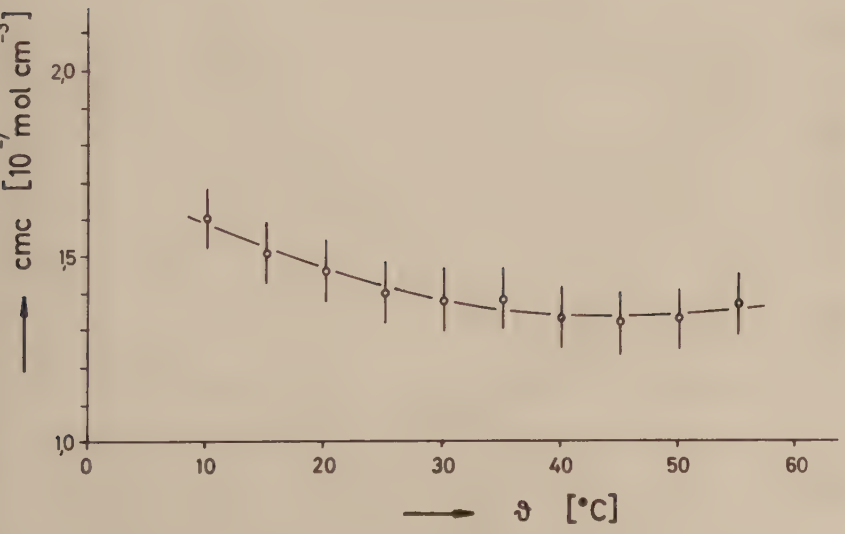


Abb. 18. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in 1-molarer NaCl-Lösung.

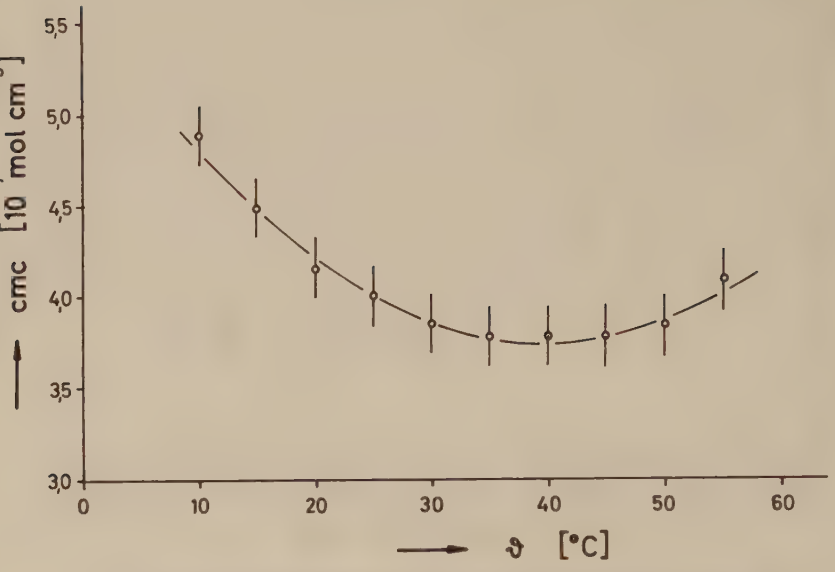


Abb.19. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in 0,2-molarer Pyridinol-2-Lösung.

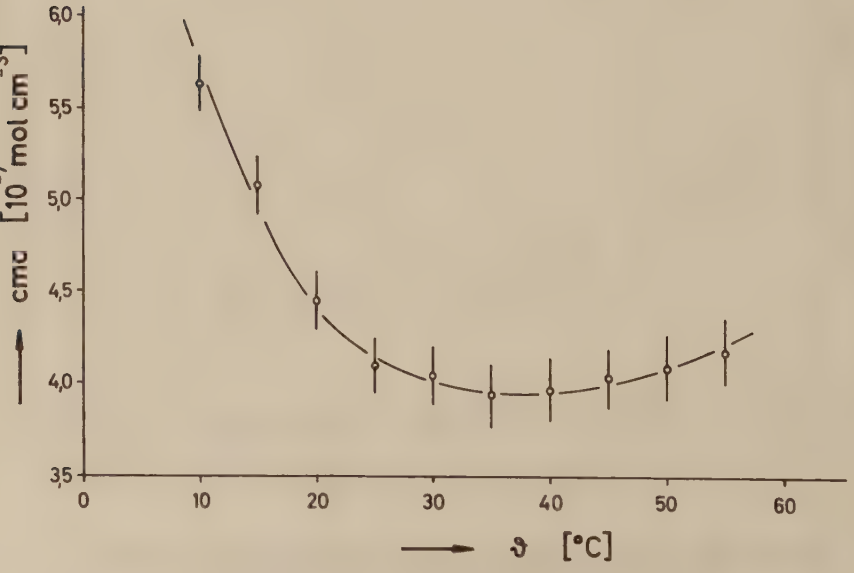


Abb.20. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in 1-molarer Harnstoff-Lösung.

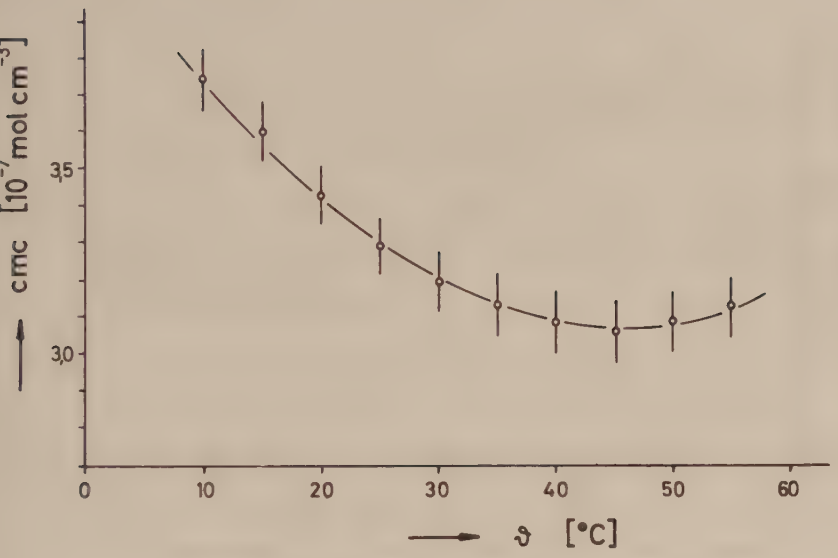


Abb.21. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in $2 \cdot 10^{-2}$-molarer Uracil-Lösung.

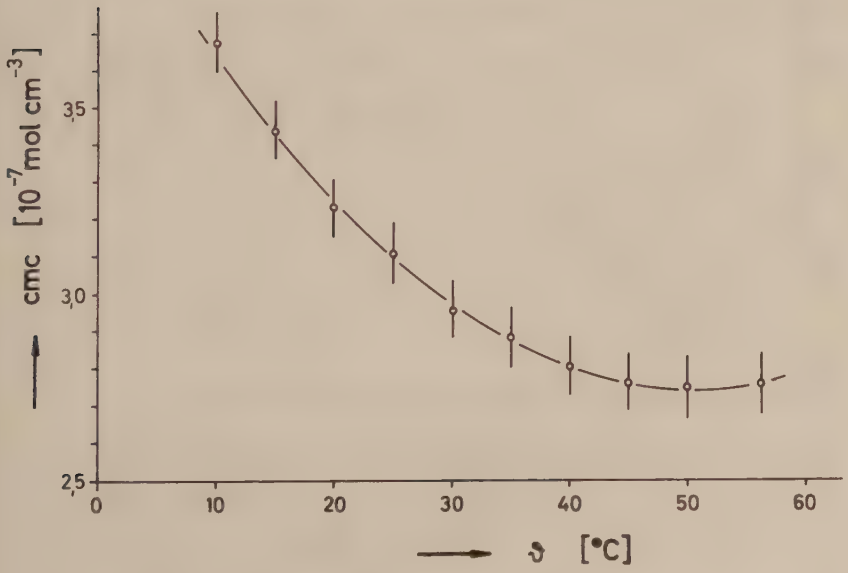


Abb.22. cmc in Abhängigkeit von der Temperatur von Triton-X-100 in $3 \cdot 10^{-4}$-molarer Cortison-Lösung.

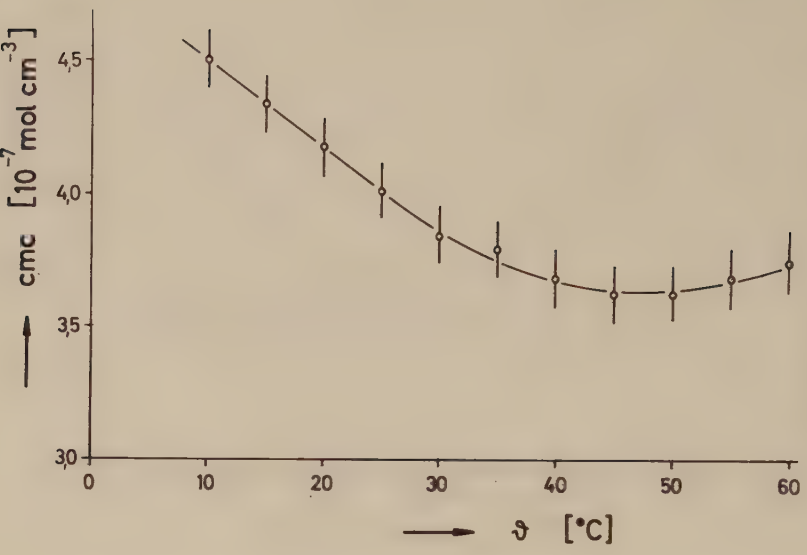


Abb.23. cmc von Triton-X-165 in Abhängigkeit von der Temperatur.

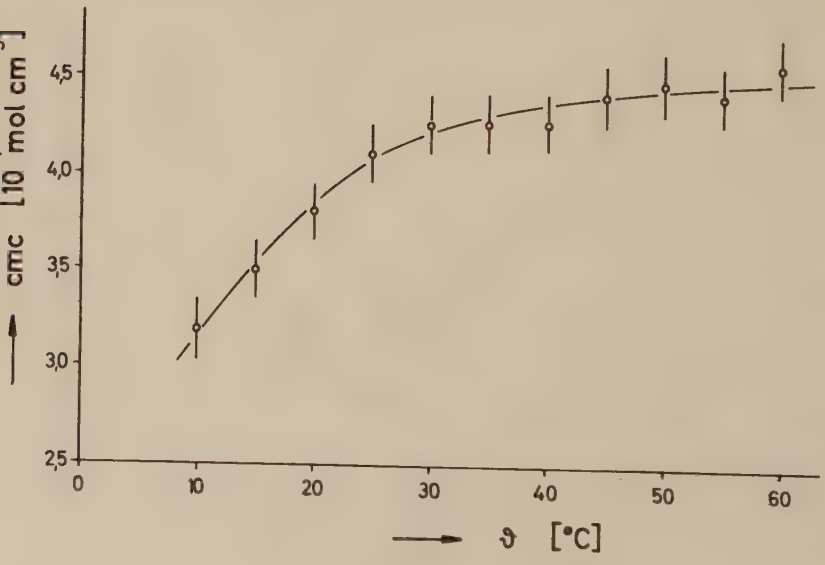


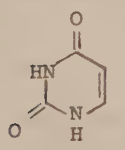
Abb.24. cmc von Triton-X-705 in Abhängigkeit von der Temperatur.

(3) Die kritische Konzentration von Triton-X-165 ist höher als die von Triton-X-100.

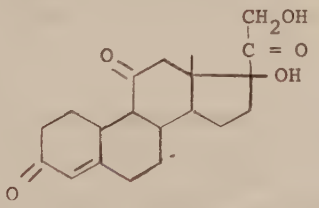
(4) Triton-X-705 zeigt ein "anomales" Verhalten, da die cmc zwischen 10 und 30 °C zunimmt, um dann annähernd konstant zu bleiben.

Die cmc-Werte dieser Arbeit stimmen gut mit denen von Crook, Fordyce und Trebbi [35] überein, die bei 25 °C für Triton-X-100 $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol/l und für Triton-X-165 $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/l fanden. Zum Vergleich: In dieser Arbeit wurde für Triton-X-100 $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol/l und für Triton-X-165 $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l gefunden.

Der Einfluß von Uracil und Cortison auf die cmc von Triton-X-100 ist ebenfalls untersucht worden:



Uracil



Cortison

Meine Vorstellung war, daß Uracil als zyklisches Harnstoffanalogon einen ähnlichen Einfluß haben würde wie Harnstoff. Dazu wurde die Löslichkeit von Uracil in Wasser bestimmt, indem bei 20 °C das UV-Spektrum aufgenommen (Abb.25) und über ε bei 258 nm die Konzentration einer gesättigten Lösung bestimmt wurde. Da sie größer

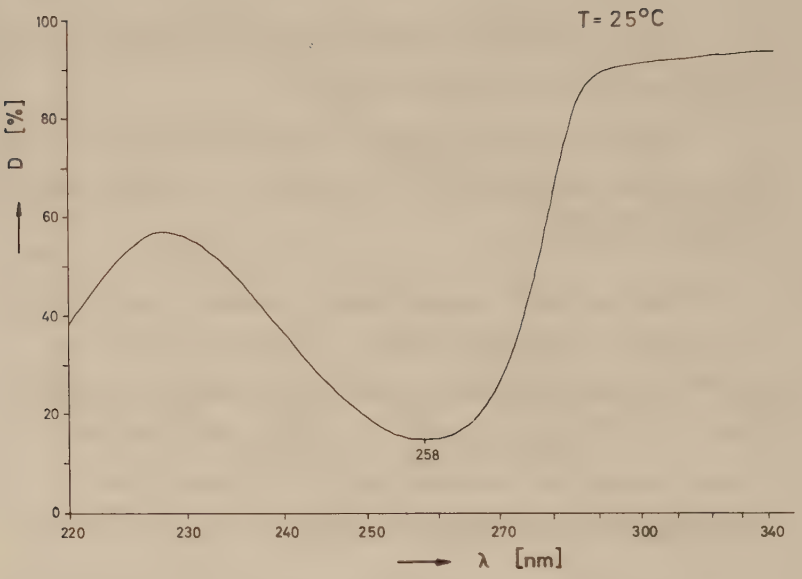


Abb.25. UV-Spektrum einer 10^{-4}-molaren Lösung von Uracil in H_2O.

als $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l war, wurde der Einfluß von $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Uracil auf die kritische Konzentration von Triton-X-100 untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß Uracil eine erheblich stärkere Wirkung als Harnstoff besitzt.

Bei Cortison war meine Vorstellung, daß es in die Mizelle eingebaut, d.h. solubilisiert wird und durch Wechselwirkung mit den Kohlenwasserstoffketten des Detergens als "Keim" für die Mizelle wirkt und dadurch eine Erniedrigung der cmc resultieren sollte. Es wurde wie bei der Bestimmung der Löslichkeit von Uracil vorgegangen, d.h.

ein UV-Spektrum aufgenommen (Abb.26) und über ε_{245} die Konzentration einer bei 20 °C gesättigten Lösung bestimmt. Das Ergebnis des Einflusses einer $3 \cdot 10^{-4}$ molaren Cortisonlösung ist etwas widersprüchlich. Während im Temperaturbereich zwischen 10 und 20 °C eine leichte Erhöhung der cmc erfolgt, ist zwischen 20 und 60 °C eine deutliche Erniedrigung feststellbar.

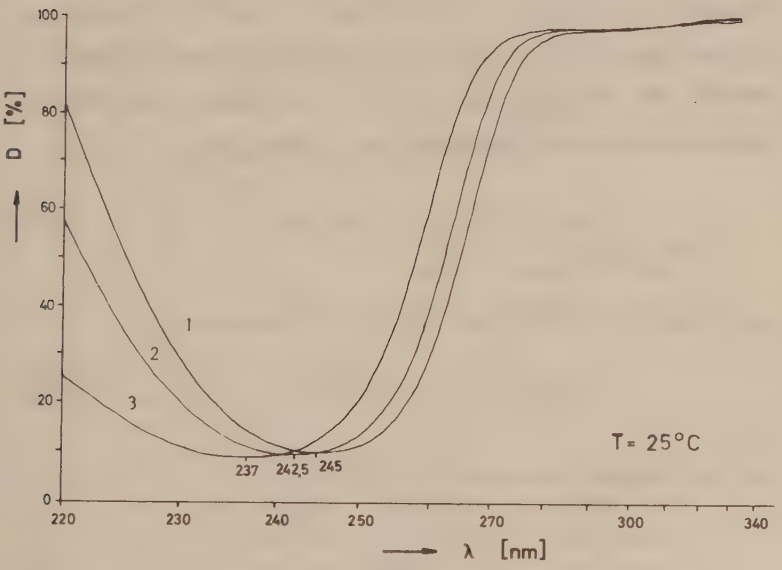


Abb.26. UV-Spektrum einer $1 \cdot 10^{-4}$-molaren Cortison-Lösung in
1 Äthanol - H_2O 10/90
2 Äthanol - H_2O 50/50
3 Äthanol

Im Folgenden werden die Mizellbildungsenthalpien ΔH_n, die freien Energien ΔG_n und die Entropien ΔS_n von Triton-X-100 mit NaCl, Harnstoff und Pyridinol-2 als Additive berechnet [1]. Dazu betrachten wir noch einmal Gl.(6):

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \log cmc + \frac{1}{n} \log n = \frac{\Delta G_n}{n\ 2{,}3\ RT}$$

Bei einer Aggregationszahl von 150 Monomeren pro Mizelle können die Terme -1/n log cmc und 1/n log n vernachlässigt werden, da der hierbei gemachte Fehler kleiner als 2 % ist. Als gute Abschätzung erhält man demnach für die Änderung der freien Enthalpie beim Übergang von einem mol Monomeren in die Mizellen

$$\Delta G_n/n = 2{,}3\ RT \cdot \log cmc \qquad (V.7)$$

ΔH_n wird berechnet nach Gl.(V.6):

$$\Delta H_n/RT^2 = d \ln cmc/dT \qquad (V.8)$$

und die Mizellbildungsentropie ΔS_n:

$$\Delta S_n = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \qquad (V.9)$$

Abbildung 27 gibt die nach Gl.(V.7) berechneten ΔG_n-Werte wieder.

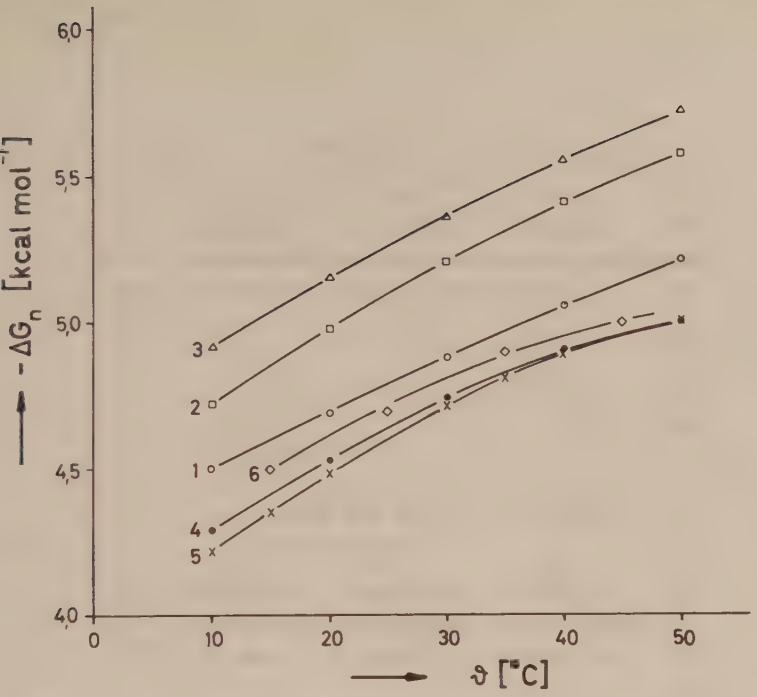


Abb.27. Freie Enthalpien der Mizellbildung.
1 Triton-X-100
2 " in 0,5-molarer NaCl-Lösung
3 " " 1 - "
4 " " 0,2-molarer Pyridinol-2-Lösung
5 " " 1 -molarer Harnstoff-Lösung
6 Triton-X-165

Die nachstehenden Tabellen geben die berechneten Werte von ΔG_n, ΔH_n und ΔS_n wieder:

(a) Triton-X-100

T (°C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 4,6	+ 1,58	21
25	- 4,8	+ 1,1	20
35	- 5	+ 0,4	17,5
45	- 5,15	0	16

(b) Triton-X-100 + 1 mol HST/l

T (^{o}C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 4,4	3,4	27
25	- 4,6	2,3	23
35	- 4,8	0,4	17
45	- 5	- 1	12,5

(c) Triton-X-100 + 0,2 mol PNOL-2/l

T (^{o}C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 4,4	2,5	24
25	- 4,6	1,6	20
35	- 4,8	0,4	17
45	- 5	- 0,4	14,5

(d) Triton-X-100 + 0,5 mol NaCl/l

T (^{o}C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 4,9	2,5	26
25	- 5,1	1,8	23
35	- 5,3	0,9	20
45	- 5,5	0	17

(e) Triton-X-100 + 1 mol NaCl/l

T (^{o}C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 5	1,60	23
25	- 5,25	1,1	21
35	- 5,5	0,6	20
45	- 5,65	0	18

(f) Triton-X-165

T (^{o}C)	ΔG_n kcal/mol	ΔH_n kcal/mol	ΔS_n kcal/mol
15	- 4,5	1,7	21,5
25	- 4,7	1,5	21
35	- 4,9	1,0	19
45	- 5	- 0,1	15

Wie aus den Tabellen ersichtlich, variiert ΔG_n nur in engen Grenzen von ~ -4,4 bis -5,7 kcal/mol. Die Werte für ΔH_n ändern bei hohen Temperaturen ihr Vorzeichen, da die cmc-Kurven zwischen 40 und 50 ^{o}C ein Minimum durchlaufen. Die in dieser Arbeit berechneten Werte für Triton-X-100 stimmen gut mit denen von Crook, Trebbi und Fordyce überein, die für 25 ^{o}C +1,4 kcal/mol und bei 45 ^{o}C 0,3 kcal/mol fanden [36].

Die Entropieänderungen sind durchweg positiv und so groß, daß man bei der Mizellbildung von einem "entropiegetriebenen Prozeß" spricht. Beim Übergang der Monomere von der wäßrigen zur mizellaren Phase spielen folgende Vorgänge eine Rolle:

(1) Eine Entropieabnahme, die durch die Aggregation von Monomeren zu Mizellen hervorgerufen wird,

(2) ein Abbau der "iceberg-structure" des Wassers um den Kohlenwasserstoff,

(3) eine Dehydratation der EO-Ketten und

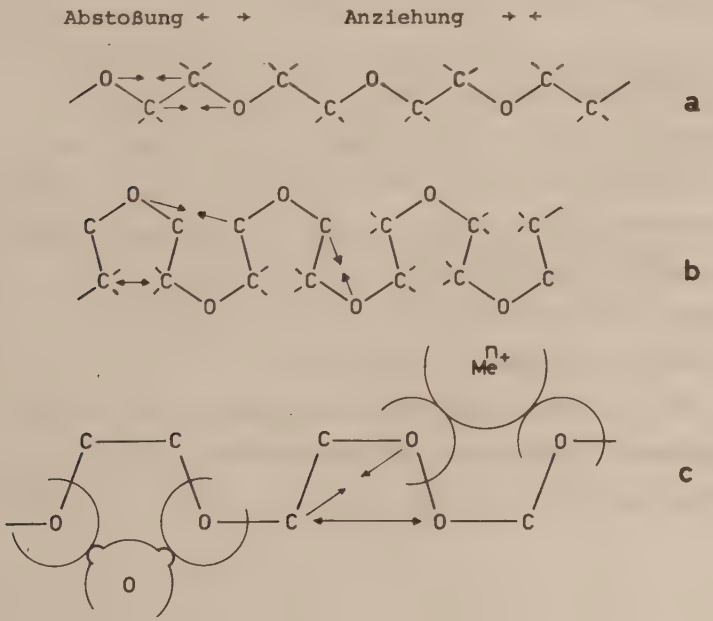
(4) zumindest bei n-Alkanen als hydrophobem Rest eine Zunahme der Rotationsfreiheitsgrade beim Übergang in den Mizellkern und bei Triton-X-Detergentien eine Zunahme der Rotationsfreiheitsgrade der EO-Ketten.

Bei Triton-X-Detergentien dürften besonders die Punkte (3) und (4) eine Rolle spielen und dabei die Dehydratisierung der Äthylenoxidketten der dominierende Faktor sein. Nimmt man eine Zahl von ~ 150 Monomeren/Mizelle an und berücksichtigt, daß Triton-X-100 elf Sauerstoffatome besitzt, die mit dem Wasser wechselwirken, so ist ersichtlich, welche Rolle die Mobilisierung der H_2O-Moleküle beim Aggregationsvorgang spielt.

Die Dehydratisierung sollte gegenüber Additiven empfindlich sein. H_2O-Strukturbrecher wie Harnstoff und Pyridinol-2, die in der Lage sind, für eine stärkere Solvatisierung zu sorgen, sollten größere positive Werte für ΔS_n liefern, was

tatsächlich auch gefunden wurde. Andererseits sollten Elektrolyte wie NaCl die Wechselwirkung des Äthersauerstoffs mit Wasser vermindern, was sich in einer weniger starken Entropiezunahme äußern sollte. Dies wurde jedoch nicht gefunden. Eine Erklärung dafür soll in den folgenden Überlegungen versucht werden.

Von Triton-X-Detergentien, die mehr als neun Äthylenoxideinheiten in der Kette haben, ist bekannt, daß sie in mehreren Formen vorliegen können, z.B. der All-trans- oder Zick-zack-Konformation und der Mäanderform. Abbildung 28 gibt die beiden Anordnungen wieder. Die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte, die durch die antiparallele bzw. parallele Anordnung der Dipole resultieren, sind durch folgende Pfeile gekennzeichnet:



Aus der Abbildung ist nicht ersichtlich, warum Polyoxyäthylenketten eine Mäanderform annehmen sollten. In kristallinen Triton-X-Detergentien wurde dann auch eine All-trans-Konformation gefunden [31]. Die Änderung der Konformation muß also auf der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, dem Wasser beruhen. Ein Vorteil der Mäander- gegenüber der All-trans-Form ist, daß sie bei verkleinerter Wechselwirkung der $-CH_2-CH_2-$Gruppe mit dem Wasser die Hydratation des Äthersauerstoffs unbeeinflußt läßt.

Abbildung 28 zeigt noch eine andere Form der Konformation, die zwar keine optimale Wasserstoffbrückenbindung erlaubt, wohl aber eine Wechselwirkung mit Metallionen, wie schematisch angedeutet. So wurde von Schott [37] gefunden, daß der Trübungspunkt von 2% Triton-X-100 mit Mg^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+} und Al^{3+} um bis zu 20 ^{o}C angehoben wurde. Nach alldem ist es also nicht unwahrscheinlich, daß auch mit NaCl als Additiv Konformationen existieren, bei denen die Rotation einzelner Atomgruppen in den Monomeren stark eingeschränkt ist. Bei der Mizellbildung muß aber aus sterischen Gründen diese Konformation der Monomere teilweise aufgehoben werden, um ein kugelförmiges Aggregat zu erhalten. So mag die Entropiezunahme durch "Auftauen" der Rotationsfreiheitsgrade eine bedeutende Rolle spielen. Diese Vermutung wird auch verstärkt durch die Arbeit von Ribeiro und Dennis, die aufgrund von NMR-Messungen folgendes Bild für eine Triton-X-Mizelle entwarfen [38]:

(1) Die tertiäre Butylgruppe ist in ihrer Rotation nicht eingeschränkt,

(2) der Phenylring und die erste Äthoxygruppe sind stark in ihrer Rotation gehindert,

(3) es existiert für die Äthoxygruppen ein Beweglichkeitsgradient, d.h. vom Ring bis zur terminalen -OH-Gruppe nimmt die Flexibilität zu.

VI. DIE T-SPRUNG-APPARATUR

Die in dieser Arbeit benutzte T-Sprung-Apparatur wurde von Rigler, Rabl und Jovin [39] entworfen. Der schematische Aufbau ist in Abb.29 wiedergegeben.

Die optische Einheit besteht aus:

(1) einer 200 W Quecksilber-Xenon-Lampe 901B11 der Hanovia Inc., Newark,

(2) einem Schöffel-Monochromator mit verstellbarem Einlaß- und Auslaßspalt,

(3) der Fluoreszenz-T-Sprung-Meßzelle, deren Aufbau Abb.30 wiedergibt,

(4) zwei Photomultiplier für Fluoreszenzlicht und einem Photomultiplier für Durchlicht und

(5) einem Referenzphotomultiplier.

Das Probevolumen der T-Sprung-Meßzelle ist 0,7 cm^3. Die Größe des T-Sprungs konnte variiert werden, indem ein 47 pF Kondensator mit Spannungen bis zu 40 kV aufgeladen

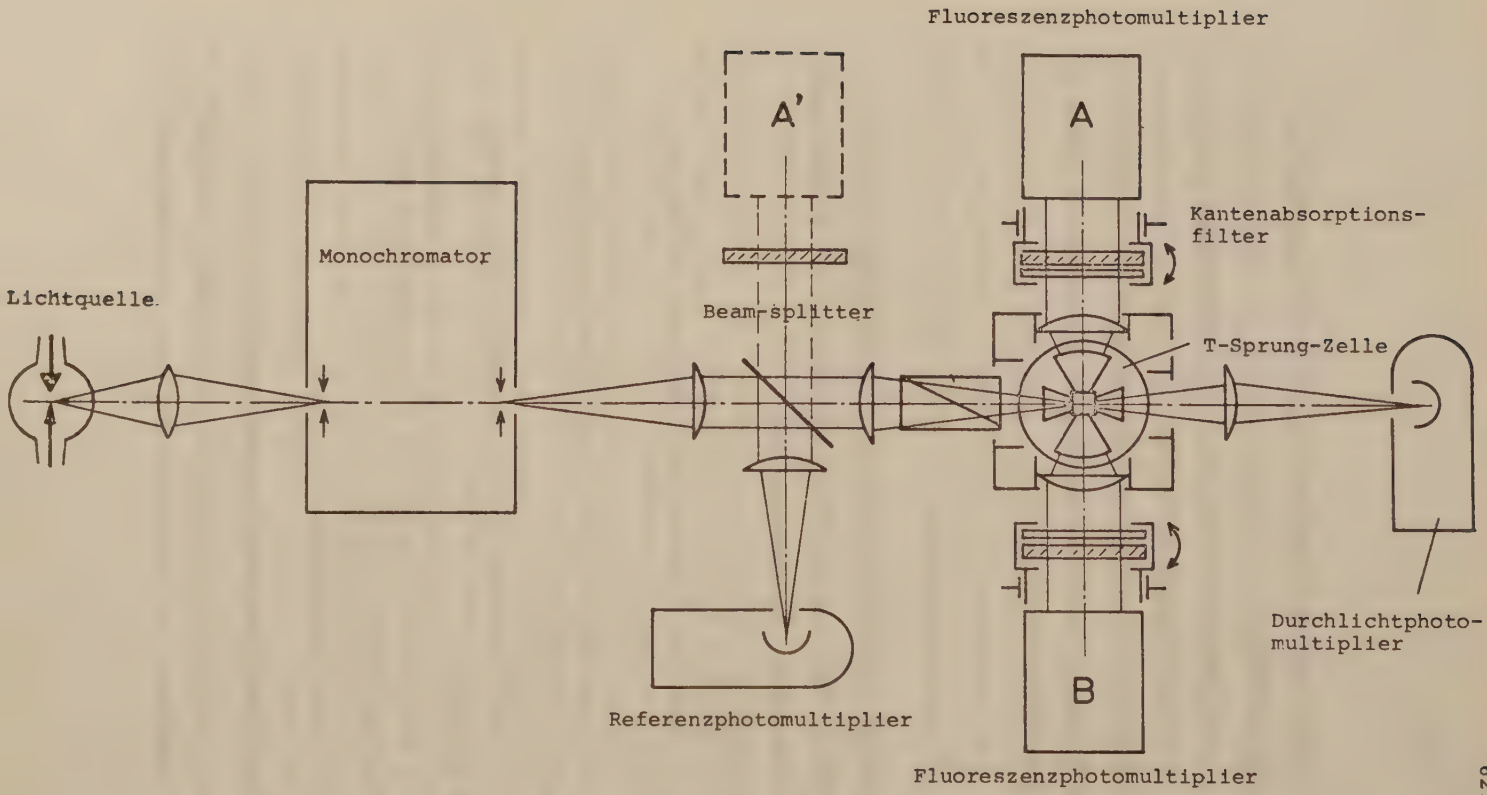


Abb.29. Schematischer Aufbau der T-Sprung-Apparatur.

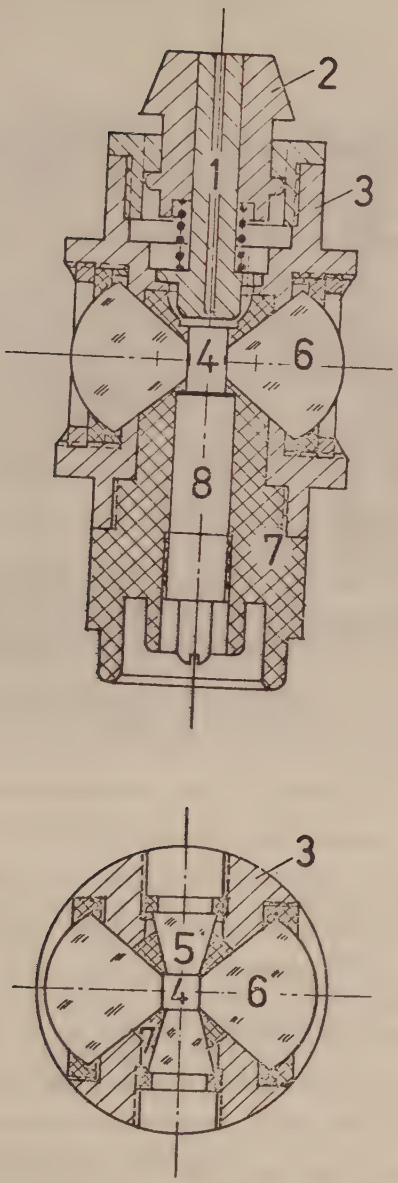


Abb. 30.

Vertikaler und horizontaler Schnitt durch eine Fluoreszenz-T-Sprung-Meßzelle:

1 obere Elektrode
2 Verschlußstück
3 Stahlkörper
4 Probevolumen
5 Quarzfenster für das Anregungslicht
6 Quarzfenster für das Fluoreszenzlicht
7 Dynal-Isolator
8 untere Elektrode

und durch die Zelle entladen wurde. Die Anstiegszeiten des T-Sprungs lassen sich aus der Entladungszeit eines Kondensators berechnen, $\tau = R \cdot c$, und lagen bei einer 0,1-molaren NaCl-Lösung unterhalb von 10 µsec.

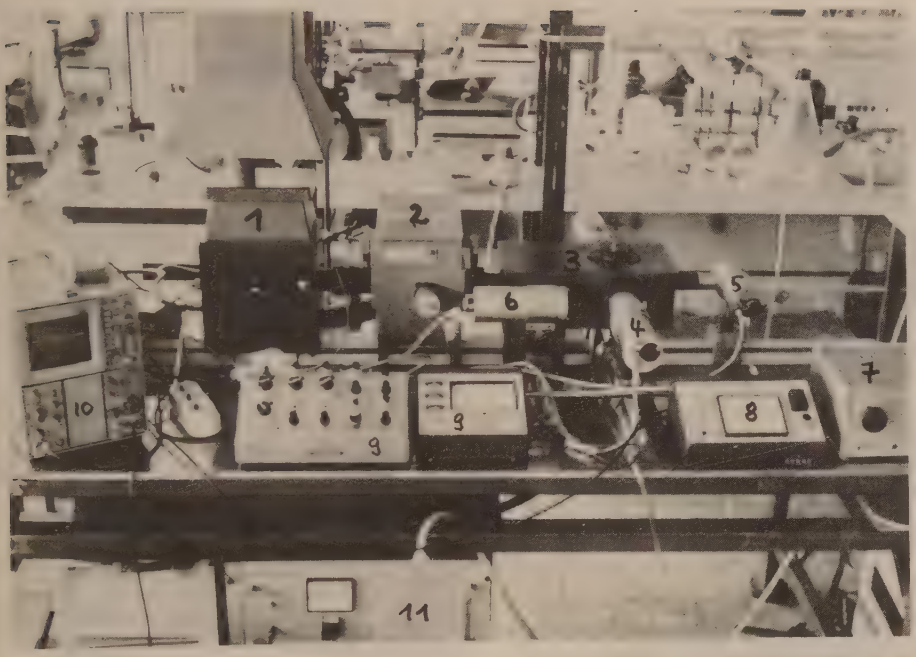
Die beiden Photographien I und II geben den gesamten Aufbau wieder.

VII. DIE PHASENTRENNUNG VON TRITON-X-100 UND MARLOPHEN-810

Kinetik der Entmischung im System H_2O - Triton-X-100

Um die Kinetik der Entmischung mit der T-Sprung-Apparatur zu verfolgen, ist es notwendig, die Temperatur, bei der eine Phasentrennung eintritt, in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration zu bestimmen. Die Messungen wurden mit einem Zeiss Elko II ausgeführt, der einen thermostatierbaren Küvettenhalter besitzt. Die Küvette wurde mit einem Thermoelement versehen und die Temperatur mit einem Fluke-Multivoltmeter Typ 8200 A kontrolliert. Es wurde ein Lauda-Thermostat mit einem Programmgeber benutzt und eine Temperatursteigerung von 12 °/h gewählt.

Abbildung 31 gibt die absolute Trübung einer Lösung von 0,4 g/l Triton-X-100 in einer 1-molaren NaCl-Lösung wieder; Abbildung 32 die einer Lösung von 10 g/l. Es ist daraus ersichtlich, daß bei niedrigen Detergenskonzentrationen die Temperatur der Phasentrennung gut zu bestimmen ist, da ein scharfer Anstieg der absoluten Trübung beim Erreichen der Entmischungstemperatur eintritt, während bei



I.

1 Lampengehäuse mit 200 W Quecksilber-Xenon-Lampe

2 Schöffel-Monochromator

3 T-Sprung-Zellenhalterung mit einer optischen Einrichtung, um die Lichtquelle punktförmig im Zellenmittelpunkt abzubilden (wird in II genauer beschrieben)

4 Fluoreszenzphotomultiplier

5 Durchlichtphotomultiplier

6 Referenzphotomultiplier

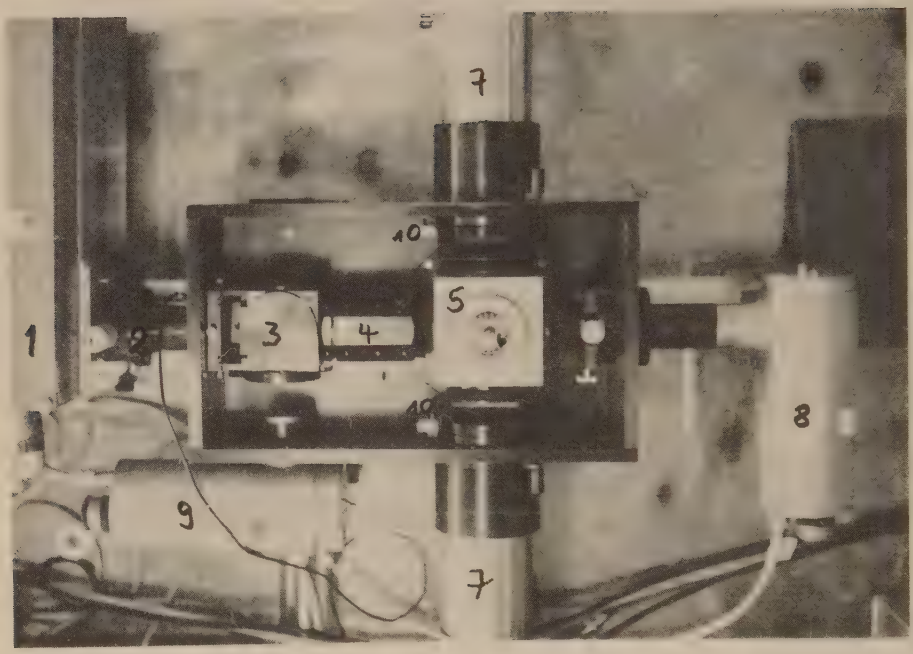
7 Hochspannungsnetzgerät für 4

8 Temperaturmeßgerät

9 elektronische Kontrolleinheit für 4, 5 und 6

10 Tektronix-Oszillograph 7623 A

11 einstellbares Hochspannungsnetzgerät zur Aufladung des Kondensators



II. Baustein 3 in Photographie I:

1 Schöffel-Monochromator
2 Auslaßspalt
3 Strahlenteiler
4 Linsen zum Fokussieren des Lichtstrahls
5 thermostatierbarer Zellenhalter
6 T-Sprung-Meßzelle
7 Fluoreszenzphotomultiplier
8 Durchlichtphotomultiplier
9 Referenzphotomultiplier
10 Halterung für Kantenabsorptionsfilter

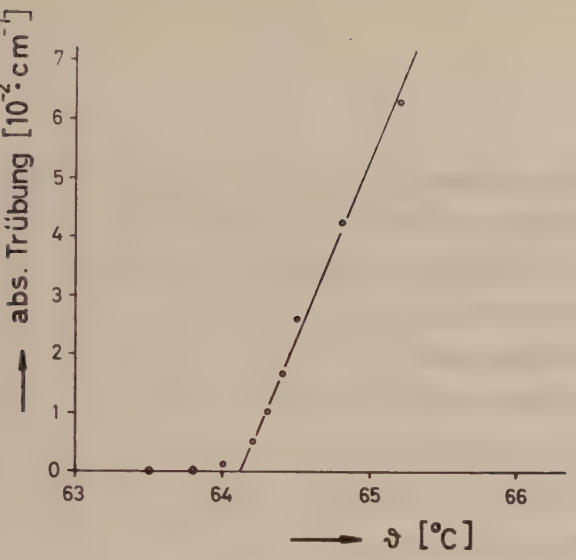


Abb.31. Absolute Trübung einer Lösung von 0,4 g Triton-X-100/l in Abhängigkeit von der Temperatur.

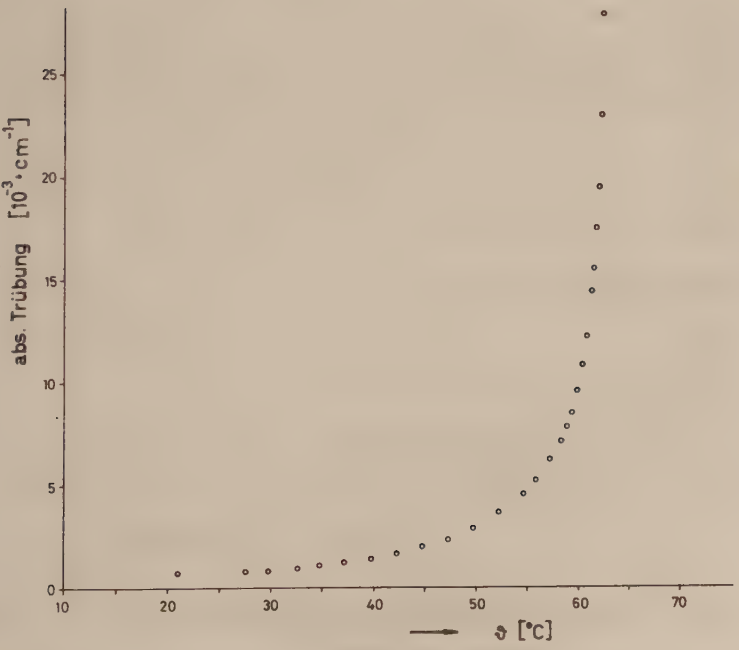


Abb.32. Absolute Trübung einer Lösung von 10 g Triton-X-100 in Abhängigkeit von der Temperatur.

hohen Konzentrationen ein breiter Übergangsbereich existiert. Die Entmischungstemperatur wurde so definiert, daß eine Tangente an den steilsten Anstieg der Trübung in einem Temperaturintervall gelegt und der Schnittpunkt mit der T-Achse bestimmt wurde. Der Schnittpunkt ist dann die Temperatur, bei der die Entmischung eintritt.

Abbildung 33 gibt die Temperatur der Entmischung in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration in einer n/10 und 1-molaren NaCl-Lösung wieder.

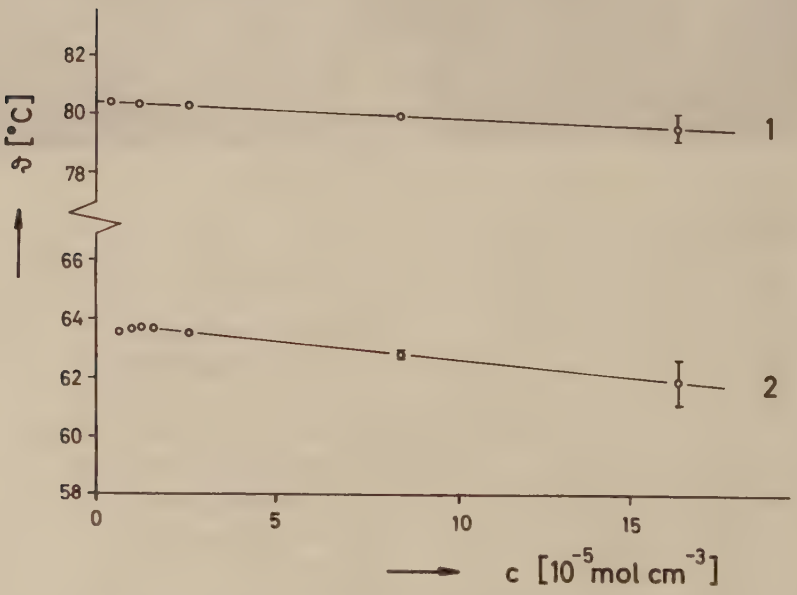


Abb.33. Temperatur der Entmischung in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration in
1 0,1-molarer NaCl-Lösung
2 1-molarer NaCl-Lösung

Wie nicht anders zu erwarten, wird die Entmischungstemperatur in der 1-molaren NaCl-Lösung gegenüber der in der n/10 NaCl-Lösung erniedrigt (um ungefähr 14 ^{o}C). Ferner fällt auf, daß nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit der Temperatur der Phasentrennung existiert. Dieses Phänomen kann mit der "Selbstsolubilisierung" erklärt werden, d.h. daß nahezu völlig dehydratisierte Moleküle in das Innere einer Mizelle eingebaut werden und daß diese sich vergrößernden Partikeln durch hydratisierte Moleküle auf der Oberfläche des Aggregats stabilisiert werden.

Das Obengesagte gilt natürlich auch für Marlophen-81o. Abbildung 34 gibt einmal die Entmischungstemperatur von reinem Marlophen-81O in Abhängigkeit von der Detergenskonzentration wieder, zum anderen mit Zusätzen von 5 Gew.% Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Pyridinol-2. Auch hier hat - ähnlich wie bei der Veränderung der cmc durch Zusatz von Harnstoff bzw. Pyridinol-2 - Harnstoff eine wesentlich schwächere Wirkung.

Während bei Harnstoff und Pyridinol-2 als Zusatz die Kurven ohne wesentliche Beeinträchtigung ihrer Form zu höheren Entmischungstemperaturen verschoben werden, kommt es bei Tetramethylharnstoff als Additiv zuerst zu einer Erniedrigung der Temperatur der Phasentrennung. Ferner fällt auf, daß bei höheren Seifenkonzentrationen eine noch

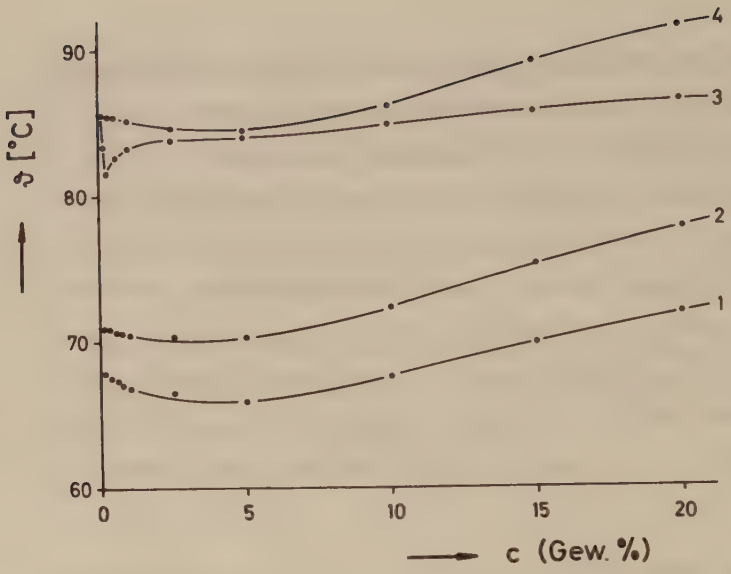


Abb.34. Temperatur der Entmischung in Abhängigkeit von der Marlophen-810-Konzentration:

1	Marlophen-810		
2	"	+ 5 Gew.%	Harnstoff
3	"	+ 5 "	Tetramethylharnstoff
4	"	+ 5 "	Pyridinol-2

schwächere Konzentrationsabhängigkeit der Entmischungstemperatur vorliegt. (Bei einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 10 wird die Entmischungstemperatur um 2,5 °C angehoben.)

Von Tetramethylharnstoff ist bekannt, daß seine wäßrige Lösung durch Protonierung der $-N(CH_3)_2$-Gruppen alkalisch reagiert. Es lag deshalb der Verdacht nahe, daß die anfängliche Erniedrigung der Entmischungstemperatur durch Verschiebung des pH-Wertes der Lösung bedingt sein

könnte. Aus diesem Grunde wurde die Temperatur der Entmischung einer 1-gewichtsprozentigen Lösung von Marlophen-810 in H_2O in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen (Abb.35).

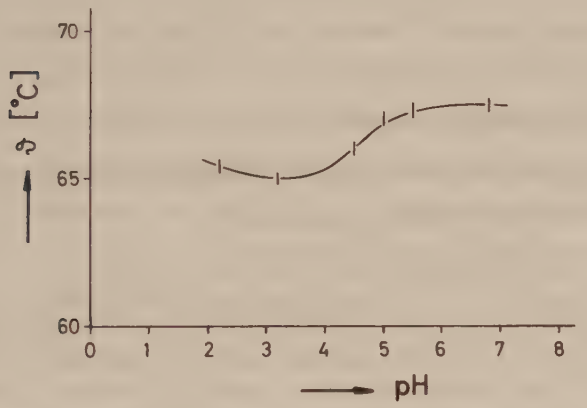


Abb.35. Temperatur der Entmischung von 1 Gew.% Marlophen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Eine einprozentige Marlophen-810-Lösung hat einen pH-Wert von 5. Dies ist nicht auf Verunreinigungen [32] zurückzuführen, z.B. Oxydationsprodukte, die den pH-Wert erniedrigen, sondern auf die Dissoziation des Protons der endständigen OH-Gruppe. Der Kurvenverlauf in Abb.35 gibt leider auch keine Auskunft darüber, ob die Änderung des pH-Wertes der dominierende Faktor ist. Bei der Phasentrennung sind mindestens fünf Faktoren zu berücksichtigen:

(1) Es liegt ein Dissoziationsgleichgewicht der terminalen OH-Gruppe vor.

(2) Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken werden die Äthersauerstoffatome positiviert. Dies führt durch Polarisation zu einer Zunahme der Acidität des endständigen Protons, die ihren Höchstwert erreicht, wenn alle Moleküle im monomeren Zustand vorliegen.

(3) Durch Additive, die den pH-Wert erhöhen, wird die Dissoziation des Protons erleichtert.

(4) Die Hydratation der EO-Ketten nimmt zu.

(5) Die hydrophoben Bindungen, und die Wechselwirkungen der H_2O-Moleküle miteinander werden geschwächt.

Da die Faktoren 1,2,4 und 5 bei Harnstoff und Pyridinol-2 eine ebenso große Rolle spielen wie bei Tetramethylharnstoff und die Abhängigkeit der Entmischungstemperatur vom pH-Wert der Lösung eine Erhöhung liefern sollte, ist es also nicht möglich, für das Verhalten von Tetramethylharnstoff eine Erklärung zu finden.

Bei diesem Stand der Arbeit entschloß ich mich, die Kinetik der Mizellbildung von Triton-X-100 zu untersuchen und zu Vergleichszwecken auch die Kinetik der Entmischung. Dabei stellten sich die Frage, ob

(a) der zeitliche Ablauf der Entmischung mit einer e-Funktion beschrieben werden kann,

(b) wie bei der Kinetik der Mizellbildung zwei Relaxationszeiten meßbar sein werden und

(c) wie die Abhängigkeit der T-Werte von der Seifen-Konzentration sein wird.

Es wurde die im vorhergehenden Kapitel beschriebene T-Sprung-Apparatur benutzt und die Zunahme der Lichtstreuung beim Überschreiten der Entmischungstemperatur verfolgt. Es war dabei aber nur möglich, mit einem Zusatz von mindestens 1 mol NaCl/l zu arbeiten, da bei Temperaturen über 70 ^{o}C und einem T-Sprung von 7 bis 8 ^{o}C im Probevolumen Dampf- und/oder Gasblasen entstehen. Durch die dabei ausgelöste Schockwelle könnten die Quarzfenster der Meßzelle zerstört werden.

Da das Phasendiagramm mit 1 mol NaCl/l als Additiv gemessen war, wurde dann wie folgt vorgegangen:

(1) Die Temperatur der Meßzelle T_Z wurde um 2 ^{o}C niedriger als die Temperatur der Phasentrennung T_{PT} eingestellt, d.h. $T_{PT} - T_Z = 2\ ^{o}C$.

(2) Es wurde ein T-Sprung von 8 ^{o}C ausgeführt.

(3) Es wurde die Zunahme der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Triton-X-100-Konzentrationen und bei 366 und 436 nm gemessen.

Abbildung 36 gibt die dabei erhaltenen Ergebnisse wieder:

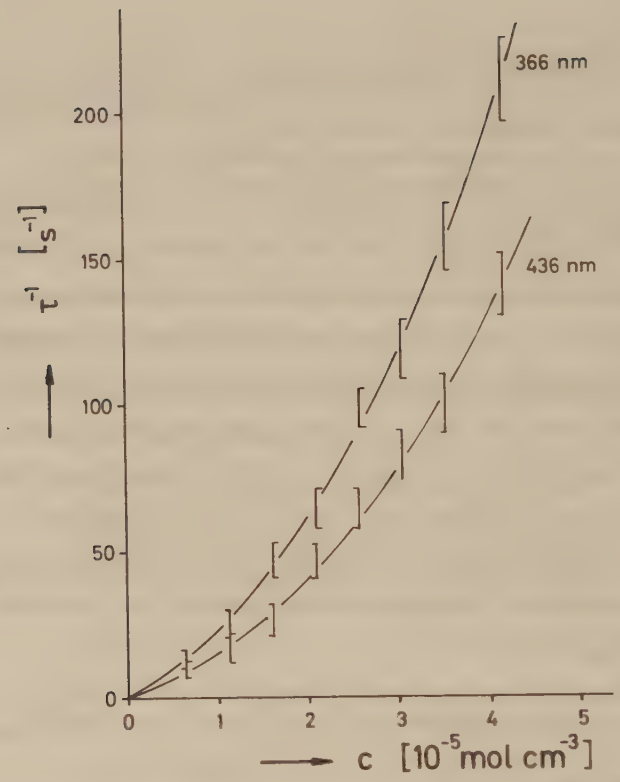


Abb.36. τ^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 336 und 436 nm.

Es wurde im Gegensatz zur Kinetik der Mizellbildung nur eine Relaxationszeit erhalten. Die Werte für $1/\tau$ werden mit zunehmender Triton-X-100-Konzentration größer (bei einer Erhöhung der Seifenkonzentration um den Faktor 13 wird eine Zunahme von τ^{-1} um den Faktor 40 bei 366 nm erhalten), und es existiert eine Wellenlängenabhängigkeit der Relaxationszeit. Ferner wurde festgestellt, daß sich

der zeitliche Verlauf des Relaxationsexperiments mit einer e-Funktion beschreiben läßt.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der τ-Werte und ihre Wellenlängenabhängigkeit zu beschreiben, soll im Folgenden eine qualitative Interpretation versucht werden.

Wird bei einem der vorher beschriebenen Experimente ein T-Sprung gemacht, müssen sich, damit eine Phasentrennung eintritt, Aggregate auflösen und ihre Monomere zugunsten anderer zur Verfügung stellen. Dabei ist es wohl nicht unvernünftig anzunehmen, daß sich Partikeln mit einem kleinen Radius schneller auflösen als größere, da für ihr Verschwinden weniger Dissoziationsschritte notwendig sind. Auf diese Weise kommt es zum Wachstum der Partikeln und schließlich durch Koagulation zur Ausbildung zweier Phasen, deren eine hochkonzentriert an Seife ist und deren andere eine Konzentration an Seife enthält, die ungefähr der cmc entspricht. Die Wahrscheinlichkeit für den Einbau eines Monomers in die Aggregate ist sicher mit der Konzentration der letzteren verknüpft und damit mit der angebotenen Oberfläche, die für eine Adsorption und anschließenden Einbau zur Verfügung steht. Ferner muß berücksichtigt werden, daß mit höheren Detergenskonzentrationen auch entsprechend mehr Moleküle aus der wäßrigen Phase entfernt werden müssen, d.h. daß bei höheren Konzentrationen auch eine größere Übersättigung (c-cmc) vorhanden ist. τ^{-1} sollte also auf jeden Fall mit der Konzentration ansteigen, was auch gefunden wurde.

Zur Interpretation der Wellenlängenabhängigkeit der τ^{-1}-Kurven wird folgendes Modell angenommen: Es existiert wie auch bei den Mizellen eine Größenverteilung der Partikeln. Wird ein T-Sprung ausgeführt, so wächst jedes Aggregat mit einer für es charakteristischen Zeit und jede Partikel einer bestimmten Aggregationszahl trägt ihren Teil zur Streulichtintensität bei:

$$t = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + ..A_i \exp(-t/\tau_i) \\ ...+ A_n \exp(-t/\tau_n) \qquad \text{(VII.1)}$$

Um annehmen zu können, daß es sich bei dem Entmischungsvorgang um eine Raleigh-Streuung handelt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

(1) Die kugelförmigen Partikeln müssen kleiner sein als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und

(2) die das Licht streuenden Partikeln sollten großen Abstand voneinander haben.

Bei niedrigen Konzentrationen an Seife ist die Forderung nach einem genügend großen Abstand der Partikeln sicher erfüllt. Der Radius der Partikeln kann bei diesem Experiment nicht bestimmt werden, doch haben die Aggregate nur ca. zwei Sekunden Zeit für ihr Wachstum, da durch den anschließenden Temperaturausgleich des Probevolumens mit der Zelle die Aggregate sich wieder aufzulösen beginnen.

Unter der Voraussetzung für den Radius und den Abstand der Partikeln ist die Streulichtintensität $I(\theta)$ proportional dem Quadrat des Volumens (oder r^6) der Partikeln und umgekehrt proportional der vierten Potenz der eingestrahlten Lichtwellenlänge:

$$I(\theta) \sim V^2/\lambda^4 \qquad \text{(VII.2)}$$

Die Amplituden in Gl.(VII.1), A_1, A_2, A_i und A_n, sind demnach proportional zu V^2/λ^4.

Nimmt man an, daß eine monodisperse Verteilung der Partikeln vorliegt, so muß τ^{-1} unabhängig davon sein, ob bei dem T-Sprung-Experiment eine Lichtwellenlänge von 336 oder 436 nm benutzt wird, da bei 336 nm lediglich eine Erhöhung der Gesamtamplitude vorhanden sein müßte. Daß trotzdem eine Abhängigkeit der τ^{-1}-Werte von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes gefunden wurde, kann also damit erklärt werden, daß ein polydisperses System vorhanden ist und daß bei dem optischen Aufbau der T-Sprung-Apparatur je nach der eingestrahlten Lichtwellenlänge erst Partikeln eines bestimmten Volumens erfaßt werden.

VIII. DIE FLUORESZENZTITRATION VON TRITON-X-100

Von Rubalcava et al. [40] und Biaselle und Millar [41] wurde behauptet, man könne mit Hilfe der Fluoreszenztitration die Aggregationszahl der Mizellen von Triton-X-100 be-

stimmen. Die Assoziationskonstante K_α für die Adsorption des Mg-ANS an die Mizellen wurde von Rubalcava mit $2{,}6 \cdot 10^4$ l/mol und die Aggregationszahl mit 200 angegeben. Demgegenüber fanden Biaselle und Millar unter gleichen Bedingungen für $K_\alpha = (9 \pm 4) \cdot 10^4$ l/mol und für die Aggregationszahl einen Wert von 121±2,5 Monomere pro Mizelle. Der Auswertung der Ergebnisse wurde folgendes Modell zugrunde gelegt:

Es wird die Adsorption eines Mg-ANS-Moleküls an eine Mizelle betrachtet:

$$M + L \rightleftharpoons [ML] \qquad \text{(VIII.1)}$$

M : Mizellkonzentration

L : Ligandenkonzentration

Die Assoziationskonstante ist dann gleich

$$K_\alpha = \frac{[ML]}{[M]\ [L]} \qquad \text{(VIII.2)}$$

Führt man in Analogie zur Langmuirschen Adsorptionsisotherme den Bedeckungsgrad Φ der Mizellen ein, so ergibt sich

$$\Phi = \frac{[ML]}{[M] + [ML]} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Mit der Annahme, daß nur ein Bindungsplatz pro Mizelle vorhanden ist, wird daraus

$$\Phi = \frac{[ML]}{[M_o]} \qquad \text{(VIII.4)}$$

wobei M_o die Gesamtkonzentration an Mizellen darstellt.

Ersetzt man in Gl.(VIII.3) [ML] durch $K_\alpha[M][L]$, so erhält man

$$\Phi = \frac{K_\alpha[L]}{1 + K_\alpha[L]} \qquad \text{(VIII.5)}$$

und damit

$$K_\alpha = \frac{\Phi}{1 - \Phi} \cdot \frac{1}{[L]} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Es wird jetzt $\bar{n}$, die durchschnittliche Zahl von adsorbierten Farbstoffmolekülen eingeführt, welche mit Φ folgendermaßen verknüpft ist:

$$\bar{n} = N\Phi \qquad \text{(VIII.7)}$$

mit N gleich der Maximalzahl von Bindungsplätzen.

Einsetzen von Gl.(VIII.7) in Gl.(VIII.6) ergibt

$$\frac{\bar{n}}{L} = K_\alpha[N - \bar{n}] \qquad \text{(VIII.8)}$$

Trägt man also nach Scatchard

$$\frac{\bar{n}}{L} = \left(\frac{\text{mol Mg-ANS gebunden / mol Triton-X-100}}{\text{mol freies Mg-ANS}}\right) \text{ gegen } \bar{n}$$

auf, so erhält man eine Gerade mit negativer Steigung. Der Schnittpunkt mit der $\bar{n}/L$-Achse ist gleich $K_\alpha N$. Der Schnittpunkt mit der $\bar{n}$-Achse ist gleich N. Der Kehrwert von N liefert dann die Anzahl der Monomere pro Mizelle, genauer: die Zahl der Triton-X-100-Moleküle, die ein Molekül Mg-ANS zu binden vermag.

Kehren wir noch einmal zu Gl.(VIII.8) zurück. Um eine Fluoreszenztitration ausführen zu können, ist es notwendig, bei einer gegebenen Seifenkonzentration die Menge des gebundenen und des freien Farbstoffs zu bestimmen. Dazu muß die maximale Fluoreszenzintensität im System H_2O - Triton-X-100 - Mg-ANS gemessen werden, die man bei verschiedenen Mg-ANS-Konzentrationen erhält. Es wurden deshalb die Fluoreszenzintensitäten einer 10^{-5}- bis 10^{-4}-molaren Mg-ANS-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und bei einer Triton-X-100-Konzentration von 0,16 mol/l gemessen (Abb.37).

Im Folgenden wird angenommen, daß Mg-ANS bei so hohen Seifenkonzentrationen nahezu quantitativ gebunden wird, was bei Assoziationskonstanten von $\simeq 5 \cdot 10^4$ l/mol auch nicht unvernünftig erscheint. Anschließend wurden in der gleichen Weise die Fluoreszenzintensitäten mit $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l (Abb.38) und $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol/l Triton-X-100 (Abb.39) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Mg-ANS-Konzentration bestimmt. Die Fluoreszenzintensitäten wurden entsprechend dem optischen Aufbau des Fluoreszenzspektrometers der Firma

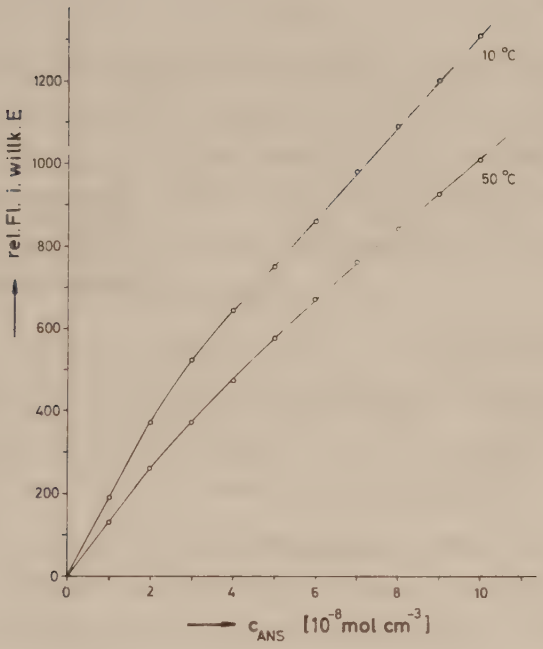


Abb.37. Fluoreszenzintensität von Mg-ANS mit Zusatz von 0,16 mol/l Triton-X-100 in Abhängigkeit von der Mg-ANS-Konzentration.

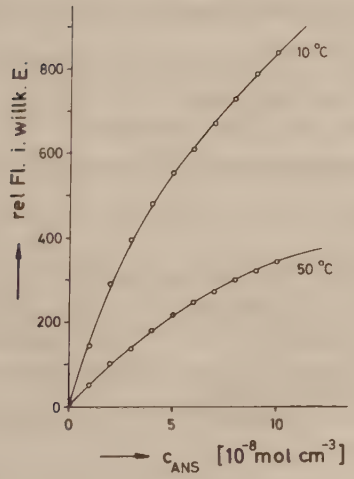


Abb.38.
Fluoreszenzintensität von Mg-ANS mit Zusatz von $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l Triton-X-100 in Abhängigkeit von der Mg-ANS-Konzentration.

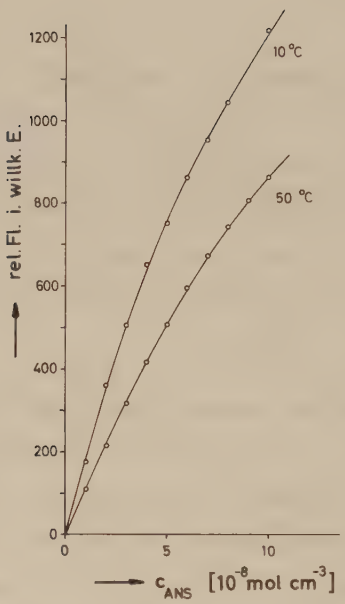


Abb. 39.
Fluoreszenzintensität von Mg-ANS mit Zusatz von $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol/l Triton-X-100 in Abhängigkeit von der Mg-ANS-Konzentration.

Aminco-Bowman korrigiert. Werden die Fluoreszenzintensitäten der zu titrierenden Triton-X-100-Lösung (bei gleicher Mg-ANS-Konzentration und gleicher Temperatur) mit derjenigen der 0,16-molaren Triton-X-100-Lösung verglichen, so ist man also in der Lage, $\bar{n}/L$ zu bestimmen.

Die Menge des gebundenen Farbstoffs berechnet sich also z.B. nach der Formel

$$\frac{\text{Fluoreszenzintensität von } 10^{-5} \text{ mol Mg-ANS/l in einer } 3{,}2 \cdot 10^{-3}\text{-molaren Triton-X-100-Lösung}}{\text{maximale Fluoreszenzintensität von } 10^{-5} \text{ mol Mg-ANS/l}} \cdot \text{Konzentration von Mg-ANS.}$$

Durch die Kenntnis der Menge des gebundenen Farbstoffs kann durch einfache Subtraktion von der eingesetzten Mg-ANS-Konzentration der Teil des freien Mg-ANS bestimmt werden und damit $\bar{n}$ und $\bar{n}/L$. Mit diesen Werten ließe sich nach Gl.(VIII.8) die Aggregationszahl berechnen, doch muß folgende Kritik angebracht werden:

(1) Gleichung (VIII.8) gilt nur unter der Voraussetzung, daß nur ein Molekül Farbstoff/Mizelle gebunden wird, was mir im Falle des Mg-ANS bei einer Assoziationskonstante von $\sim 5 \cdot 10^4$ l/mol unvernünftig erscheint.

(2) Biaselle und Millar haben nicht die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Temperatur und der Mg-ANS-Konzentration bei 0,16 mol Triton-X-100/l untersucht, sondern angenommen, daß keine Temperaturabhängigkeit vorhanden ist und die Fluoreszenzintensität linear von der Farbstoffkonzentration abhängt. Abbildung 37 zeigt, daß diese Annahme nicht berechtigt ist.

Es ist auch nicht möglich, die Fluoreszenztitration der $1{,}6 \cdot 10^{-2}$-molaren Triton-X-100-Lösung auszuwerten, da in einem Konzentrationsbereich von 10^{-5} mol/l bis 10^{-4} mol/l Mg-ANS der Farbstoff fast quantitativ gebunden wird und die bei der Berechnung von $\bar{n}/L$ entstehenden Fehler zu groß werden.

Abbildungen 40 und 41 geben die Ergebnisse der Titration einer $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ und einer $1{,}6 \cdot 10^{-2}$-molaren Triton-X-100-

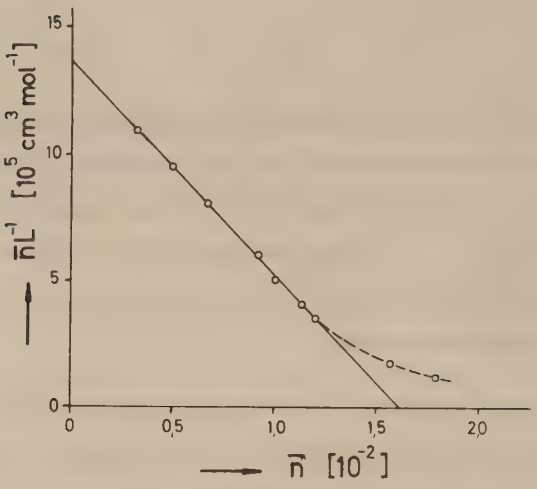


Abb.40.

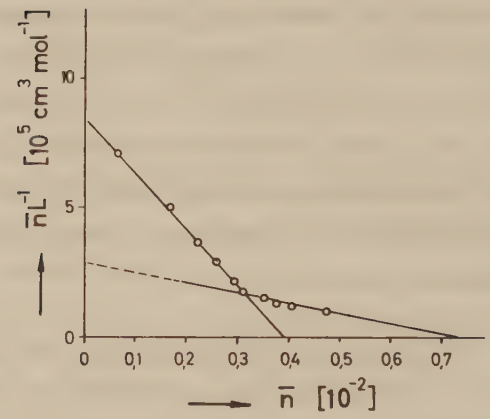


Abb.41.

Konzentration bei 10 °C wieder. Aus beiden Abbildungen ist klar zu sehen, daß bei höheren $\bar{n}$-Werten, d.h. bei größerem Φ, keine Gerade mehr erhalten wird. Dieses Verhalten wird dann erwartet, wenn nicht nur ein Mg-ANS-Molekül, sondern mehrere pro Mizelle gebunden werden.

Für $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l Triton-X-100 wurde für $\bar{n}^{-1}$ ein Wert von 60 und für K_α ein Wert von $8{,}0 \cdot 10^4$ l/mol erhalten. Wie aus Abb.41 ersichtlich, liegen die $\bar{n}/L$-Werte auf zwei sich schneidenden Geraden, deren getrennte Auswertung einmal einen Wert für K_α von $2{,}2 \cdot 10^5$ l/mol und für $\bar{n}^{-1}$ eine Aggregationszahl von 255 liefert, zum anderen ein K_α von $3{,}8 \cdot 10^4$ l/mol und ein $\bar{n}^{-1}$ von 130. Die Aggregationszahl von 255 Molekülen Triton-X-100 pro Mizelle stimmt mit derjenigen von Rubalcava, der Wert von 130 Monomeren pro Mizelle mit der von Biaselle und Millar gut überein.

Trägt man aber die obenbeschriebenen, korrigierten Werte von $\bar{n}/L$ gegen $\bar{n}$ auf, so erhält man einen s-förmigen Kurvenverlauf, der nicht nach Gl.(VIII.8) ausgewertet werden kann. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit ein Modell gewählt, welches die Adsorption von n Molekülen Mg-ANS an eine Mizelle beschreibt. In Analogie zu Gl.(VIII.6) wird folgendes erhalten:

$$K_\alpha = \frac{\Phi}{1 - \Phi} \frac{1}{[L]^n} \qquad \text{(VIII.9)}$$

Ersetzt man Φ in Gl.(VIII.9) durch $\bar{n}/N$, so erhält man:

$$K_\alpha [L]^n = \frac{\bar{n}}{N - \bar{n}} \qquad \text{(VIII.10)}$$

oder durch Logarithmieren:

$$-n \log [L] = \log K_\alpha + \log \left(\frac{N - \bar{n}}{\bar{n}}\right) \qquad \text{(VIII.11)}$$

Gleichung (VIII.11) entspricht der Gleichung für eine Titrationskurve und erlaubt die Unterscheidung, ob ein oder mehrere Farbstoffmoleküle pro Mizelle gebunden werden.

Trägt man also -log [L] gegen $\bar{n}$ auf, so erhält man eine sigmoide Kurve, deren Wendepunkt $K_\alpha^{1/n}$ liefert und die sich bei hohen Konzentrationen [L] asymptotisch einem Grenzwert von $\bar{n}$ nähert. Der Kehrwert dieses $\bar{n}$ gibt an, wieviel mol Triton-X-100 ein mol Mg-ANS zu binden vermögen.

In dieser Arbeit konnte nach dem obenbeschriebenen Verfahren der Wendepunkt der Kurven und damit $K_\alpha^{1/n}$ bestimmt werden, nicht jedoch der Grenzwert für $\bar{n}$, da nur bis zu einer Konzentration von 10^{-4} mol Mg-ANS/l titriert werden konnte. Höhere Konzentrationen wurden nicht verwandt, da erwartet wurde, daß durch die steigende Absorption der Probe Reabsorption des Fluoreszenzlichts eintreten würde.

Durch Fluoreszenztitration von $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol Triton-X-100/l wurden für $K_\alpha^{1/n}$ die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Werte erhalten. Die Werte von 60 bis 80 °C wurden durch Extrapolation der Werte von 10 bis 50 °C erhalten.

T [°C]	$K_\alpha^{1/n}$ [l/mol]
10	$5,6 \cdot 10^4$
20	$4,7 \cdot 10^4$
30	$3,8 \cdot 10^4$
40	$3,2 \cdot 10^4$
50	$2,4 \cdot 10^4$
60	$1,6 \cdot 10^4$
70	$0,8 \cdot 10^4$
80	$0,1 \cdot 10^4$

Berechnet man die Enthalpie für die Adsorption von Mg-ANS an Triton-X-100 nach

$$\frac{d \ln K_\alpha^{1/n}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R}$$

so wird ein Wert von ca. 12 kcal/mol erhalten.

Trägt man log K_α gegen die Temperatur auf (Abb.42), so sieht man, daß bei 82 °C K_α sehr kleine Werte annimmt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da bei 82 °C in einer $3,2 \cdot 10^{-3}$-molaren Triton-X-100-Lösung Phasentrennung eintritt. Dabei müssen sich die Aggregate sehr stark vergrößern, so daß bei Verkleinerung der Gesamtoberfläche der Partikeln die Zahl der Bindungsplätze verringert wird.

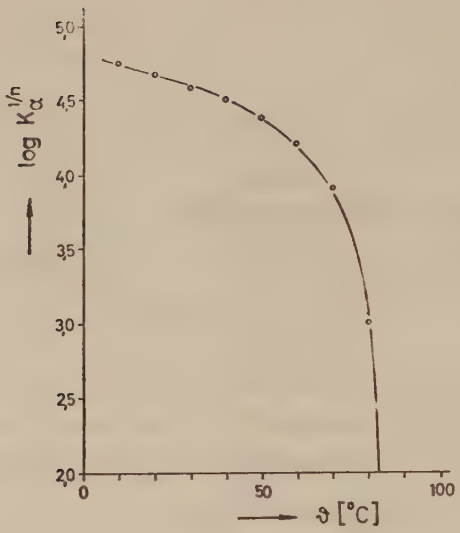


Abb.42.

IX. KINETIK DER MIZELLBILDUNG NICHTIONISCHER SEIFEN

In dieser Arbeit wurde versucht, die Kinetik der Mizellbildung von Triton-X-100 und Triton-X-165 mit Hilfe optischer Detektion zu verfolgen. Dazu wurden zuerst das UV-Spektrum (Abb.43) und das Fluoreszenzspektrum (Abb.44) von Triton-X-100 in Abhängigkeit von seiner Konzentration aufgenommen. Von Lang und Eyring [11] und Ikeda und Fasman [42] wird berichtet, daß beim Übergang von n-Alkyl-phenyl-polyoxyäthylen-Verbindungen von der wäßrigen zur mizellaren Phase sich ε bei 276 nm um ca. 10% erhöht. Die verwendeten Seifen besaßen 16,20 und 30 Polyoxyäthylengruppen. Bei dem hier untersuchten System Triton-X-100 - H_2O ist dieser Effekt nur sehr klein und konnte deshalb nicht für die Relaxationsexperimente ausgenutzt werden.

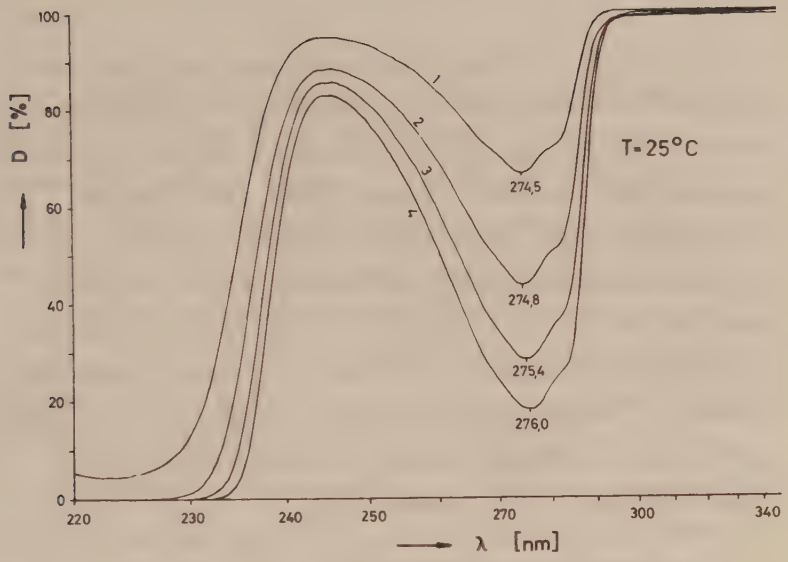


Abb.43.
UV-Spektrum von Triton-X-100:

1	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	mol/l
2	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	"
3	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	"
4	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	"

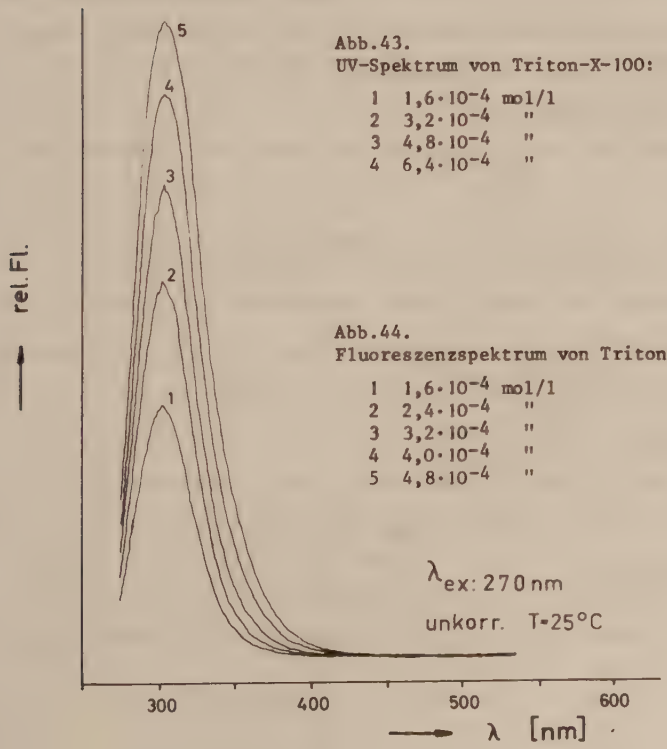
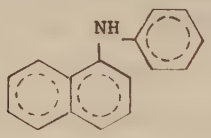


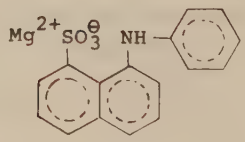
Abb.44.
Fluoreszenzspektrum von Triton-X-100:

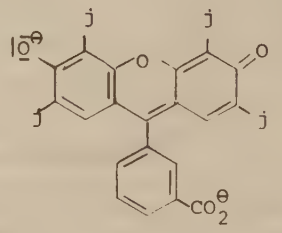
1	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	mol/l
2	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	"
3	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	"
4	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	"
5	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	"

Von Ikeda und Fasman wird zusätzlich noch berichtet, daß bei Konzentrationen von Octylphenol-polyoxyäthylen-20 oberhalb der cmc eine Excimerenbande bei 345 nm im Fluoreszenzspektrum erscheint. Dieser Effekt tritt auch bei Triton-X-100 auf. Deshalb wurde zunächst versucht, bei einem T-Sprung-Experiment die Zunahme der Fluoreszenzintensität bei 345 nm zu messen. Die Anregungswellenlänge war 275 nm. Es wurden auch tatsächlich Relaxationszeiten erhalten. Die Amplituden der dabei gemessenen Relaxationskurven waren aber sehr klein, ~ 30 mV, und das Signal-Rausch-Verhältnis war ungefähr 4:1.

Aus diesem Grunde entschloß ich mich, die Kinetik von Triton-X-100 und Triton-X-165 mit verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen zu untersuchen. Dazu wurden die folgenden Farbstoffe gewählt:

(1) NPN  N-phenyl-naphtylamin

(2) Mg-ANS 

(3) Erythrosin B  $2\ Na^{\oplus}$

Die Änderungen der optischen Eigenschaften von Mg-ANS beim Übergang von der wäßrigen zur mizellaren Phase sind schon in Kapitel V ausführlich dargestellt worden. Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß bei diesem Übergang sowohl eine Bandenverschiebung als auch eine starke Erhöhung der Fluoreszenzintensität erhalten wurde. Kommt es, wie bei allen T-Sprung-Experimenten in dieser Arbeit, zu einer Verringerung der Monomerenkonzentration und dadurch zur Erhöhung der Zahl der Bindungsplätze für den Farbstoff, so wird eine Zunahme der Fluoreszenzintensität erwartet, deren zeitlicher Ablauf verfolgt werden kann.

Mit NPN, dem nichtionischen Gegenstück zu Mg-ANS, wird ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet, d.h. es kommt ebenfalls zu einer Bandenverschiebung und Erhöhung der Fluoreszenzintensität [43].

Um die Verwendbarkeit von Erythrosin B zu untersuchen, wurden ein UV-Spektrum (Abb.45) und ein Fluoreszenzspektrum (Abb.46) mit Zusatz von Triton-X-100 gemessen. Es wurde ebenfalls ein Differenzspektrum (Abb.47) einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung und einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung mit einer Konzentration an Triton-X-100 aufgenommen, die der doppelten cmc entsprach.

Aus Abb.45 ist zu sehen, daß es bei Zusatz von Triton-X-100 zu einer bathochromen und hypochromen Ver-

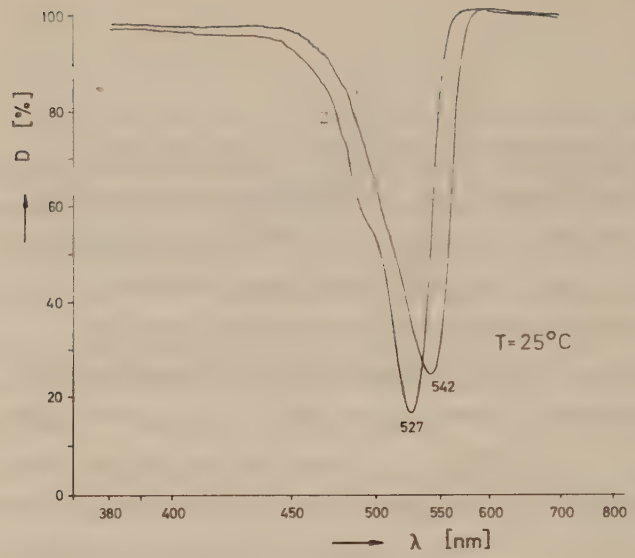


Abb.45. UV-Spektrum
1 einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung mit Zusatz der doppelten cmc von Triton-X-100
2 einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung.

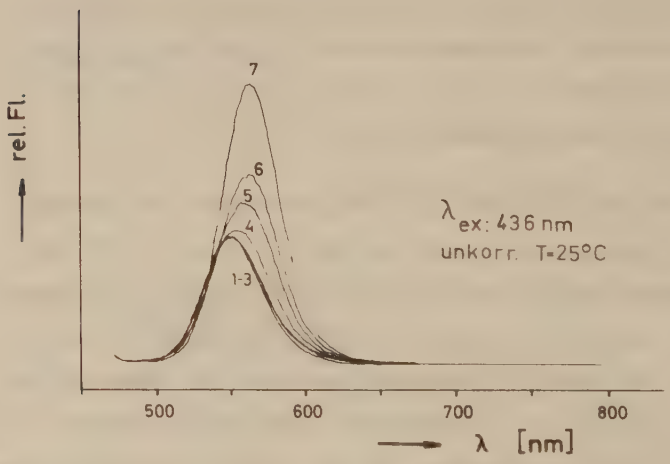


Abb.46. Fluoreszenzspektrum einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung mit Zusatz von Triton-X-100:

1	10^{-5} mol/l Erythrosin B	
2	"	+ $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/l Triton-X-100
3	"	+ $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ "
4	"	+ $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ "
5	"	+ $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ "
6	"	+ $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ "
7	"	+ $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ "

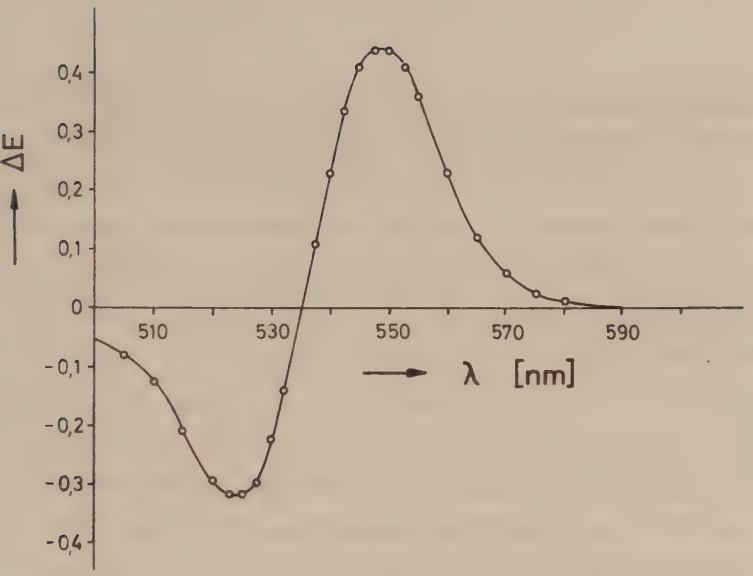


Abb.47. Differenzspektrum einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung und einer 10^{-5}-molaren Erythrosin B-Lösung mit der doppelten cmc von Triton-X-100.

schiebung des Maximums kommt. Beim Übergang von der wäßrigen zur mizellaren Phase kommt es bei 549 nm zu einer starken Erhöhung der Absorption ($\Delta E \sim +0{,}45$) und bei 523 nm zu einer starken Erniedrigung der Absorption ($\Delta E \sim -0{,}31$); siehe Abb.47. Der Fluoreszenzspektrum ist zu entnehmen, daß es beim Überschreiten der kritischen Konzentration von Triton-X-100, Mg-ANS und NPN zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität und zu einer Bandenverschiebung kommt (ca. 14 nm). Die Kinetik der Mizellbildung kann also mit Zusatz von Erythrosin B durch Verfolgen der Änderung der Absorption und der Fluoreszenzintensität gemessen werden.

Die Relaxationsexperimente wurden mit einer T-Sprung-Apparatur ausgeführt, wie sie in Kapitel VI beschrieben ist. Bis auf eine Ausnahme wurde zu allen Lösungen 0,1 mol/l NaCl zugesetzt. Die Anregungswellenlänge wurde bei Mg-ANS und NPN mit 366 nm gewählt und vor den Multiplier ein Kantenabsorptionsfilter von 380 nm gesetzt. Erythrosin wurde mit 546 nm angeregt und ein Kantenfilter von 550 nm verwendet. Der T-Sprung betrug bei allen Experimenten ca. 2 ^{o}C. Die Relaxationszeiten konnten nur bis zur zweifachen cmc gemessen werden, da die Amplituden immer kleiner wurden und bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 nicht mehr ausgewertet werden konnten.

Die Verwendung von Farbstoffen zur Messung der Kinetik der Mizellbildung ist nicht unproblematisch. Es soll deshalb im Folgenden dargestellt werden, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit die Meßergebnisse die Mizellkinetik unverfälscht wiedergeben.

Wichtigste Voraussetzung ist zunächst einmal, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts schnell gegenüber der zeitlichen Erhöhung der Zahl der Bindungsplätze verläuft. Ferner muß gewährleistet sein, daß nicht nur eine reine Kinetik der Adsorption des Farbstoffs an die Mizellen gemessen wird. Für den Fall, daß der verwendete Farbstoff die Seifenkinetik beeinflußt, müssen die Relaxationsexperimente bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen ausgeführt werden, damit gegebenenfalls auf Farbstoffkonzentration null extrapoliert werden kann.

Bei den hier ausgeführten T-Sprung-Experimenten konnten folgende Änderungen der Fluoreszenzintensität beobachtet werden:

(1) Eine sehr schnelle Abnahme der Fluoreszenz, die parallel mit der Aufheizgeschwindigkeit des Probevolumens verläuft. Dieser Vorgang wird der temperaturbedingten Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zugeschrieben und war kürzer als 1 µsec.

(2) Eine schnelle Zunahme der Fluoreszenzintensität, deren charakteristische Zeit im Folgenden mit τ_1 bezeichnet wird und bei den hier durchgeführten Experimenten zwischen 1 msec und 40 µsec lag.

(3) Eine langsame Zunahme der Fluoreszenzintensität, die im Folgenden mit τ_2 gekennzeichnet wird.

Aus diesen experimentellen Befunden geht hervor, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der Farbstoffe schnell verglichen mit τ_1 und τ_2 ist. τ_1 und τ_2 werden durch den Indikator Farbstoff also unverfälscht wiedergegeben. Wie die folgenden Experimente mit verschiedenen Farbstoffen und der Extrapolation von τ_1 und τ_2 auf Farbstoffkonzentration Null zeigen werden, kann es sich bei τ_1 und τ_2 nicht um eine Farbstoffkinetik handeln. Bei beiden Vorgängen wird eine Zunahme der Fluoreszenzintensität beobachtet. Durch die Kinetik der Mizellbildung müssen also in beiden Fällen mehr Bindungsplätze für den Farbstoff zur Verfügung gestellt

werden. Es liegt deshalb nahe, die beiden charakteristischen Zeiten denen der Aniansson-Theorie zuzuordnen. Bei τ_1 werden dadurch mehr Bindungsplätze zur Verfügung gestellt, daß sich die mittlere Aggregationszahl der Partikeln zu größeren Werten verschiebt; bei τ_2 tritt durch die Neubildung von Mizellen eine Erhöhung der Zahl der Bindungsplätze auf.

Von Tondre, Lang und Zana [12] wird berichtet, daß es bei einem Konzentrationsverhältnis von 0,04 von Octyl-phenyl-polyoxyäthylen-16 zu Eosin, Acridinorange usw. zu einer Beeinflussung der Kinetik kommt. Die hier wiedergegebenen Relaxationskurven werden durch Messen bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und deren Extrapolation auf Farbstoffkonzentration Null erhalten. Ferner wurden die Relaxationsexperimente mit drei verschiedenen Farbstoffen ausgeführt, um zu überprüfen, ob die gleichen Zeiten erhalten werden.

Abbildungen 48 bis 76 geben die τ_1^{-1}- und τ_2^{-1}-Werte in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration und bei gegebener Seifenkonzentration in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration wieder. Es wurden die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 von Triton-X-100 bei 10 und 20 °C und bei 10 °C mit Zusatz von 0,5-molarer NaCl-, 1-molarer Harnstoff- und 0,2-molarer Pyridinol-2-Lösung gemessen. τ_2 von Triton-X-165 wurde bei 20 und 30 °C gemessen. τ_1 konnte im System Triton-X-165 - H_2O - n/10 NaCl nicht verfolgt werden, da die Zeiten bereits

kurz oberhalb der cmc im Bereich von 50 µsec lagen und das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig war. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Aggregationszahl der Mizellen von Triton-X-165 gegenüber der von Triton-X-100 um den Faktor 3 kleiner ist [31]. Da nach Aniansson τ_1^{-1} proportional zu $(\bar{b}_n/m)X$ ansteigen soll, muß also bei kleinerem m eine Erhöhung von τ_1^{-1} erwartet werden, was auch gefunden wurde.

Die Informationen, die aus den Abbildungen 48-76 erhalten werden, sind folgende:

(1) Aus Abb. 48 bis 53, 57, 58, 71 und 73 geht hervor, daß bei Extrapolation auf die Farbstoffkonzentration Null bei allen drei verwendeten Farbstoffen jeweils für τ_1 bzw. τ_2 die gleichen Relaxationszeiten erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Messungen nur noch mit Mg-ANS gearbeitet.

(2) Das Verhältnis von τ_1/τ_2 liegt in allen Fällen zwischen 100 und 500 und ist damit so groß, daß beide Relaxationszeiten gut voneinander getrennt ausgewertet werden konnten.

(3) τ_2 steigt bei höheren Werten von $X (X = \frac{c - cmc}{cmc})$ linear mit X an, τ_1 besitzt in allen Fällen einen schwach konvexen Kurvenverlauf.

(4) Bei dem Versuch, mit konstantem Bedeckungsgrad Φ der Mizellen mit Farbstoff zu arbeiten (Abb. 55 und 56),

wurden, verglichen mit der obenerläuterten Methode zur Messung der Kinetik der Mizellbildung, keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten und deshalb diese Versuche abgebrochen. (Φ wurde auf X = 0,3 bezogen und eine Erythrosin B-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l gewählt; bei höherem X wurde entsprechend Φ = konst. auch eine höhere Farbstoffkonzentration gewählt.)

(5) Bei Temperaturerhöhung um 10 °C werden bei Triton-X-100 die Relaxationszeiten bei gleichem X für τ_1 um ungefähr den Faktor 2, die Zeiten für τ_2 um ungefähr den Faktor 4 bis 5 kleiner (vgl. Abb.48, 58, 51 und 57).

(6) Bei Triton-X-165 wird für die gleiche Temperaturdifferenz ebenfalls ein Verhältnis von τ_2 20 °C / τ_2 30 °C von 4 gefunden (vgl. Abb.73 mit 75).

(7) Ein Zusatz von 1 mol Harnstoff/l läßt bei Triton-X-100 τ_2 nahezu unbeeinflußt, während τ_1 ungefähr um den Faktor 1,5 bis 2 kleiner wird (Abb.59 und 61).

(8) Bei Pyridinol-2 als Additiv wird bei höheren X-Werten τ_2 um 25%, τ_1 um den Faktor 2 bis 2,5 kleiner (Abb.63 und 65).

(9) In einer 0,5 n NaCl-Lösung wird τ_1 um den Faktor 1,5 größer, τ_2 bleibt nahezu unbeeinflußt (Abb.67 und 69).

(10) Aus Abb.60,62,64,65,71 und 76 ist zu sehen, daß Mg-ANS die Kinetik der Mizellbildung im jeweiligen System nur wenig beeinflußt. Im Gegensatz dazu ist die Beeinflussung in einer 0,5-molaren NaCl-Lösung deutlich größer (Abb. 68 und 70).

(11) Bei Erythrosin B ist die Abhängigkeit der Kinetik von der Farbstoffkonzentration wesentlich ausgeprägter als bei Mg-ANS, wobei es noch zusätzlich schwieriger ist, auf eine Farbstoffkonzentration Null zu extrapolieren (Abb.74).

(12) In Abb.77 und 78 sind die Amplituden A_1 und A_2 der Vorgänge, die durch τ_1 und τ_2 charakterisiert sind, und die Gesamtamplitude $A_1 + A_2$ in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration wiedergegeben. In Abb.77 wurde eine Konzentration von Mg-ANS von $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, in Abb.78 eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l mit einem Zusatz von 0,5 mol/l NaCl gewählt. Voraussetzung für die richtige Wiedergabe der Amplituden der Relaxationsvorgänge τ_1 und τ_2 ist, daß entweder bei konstantem Bedeckungsgrad Φ der Mizellen mit Farbstoff oder bei einer so großen Konzentration von Farbstoff gearbeitet wird, daß Φ immer nahe 1 ist. Da mindestens bei einem Konzentrationsverhältnis $c_{Farbstoff}$: $c_{Mizellen}$ von 10 gearbeitet wurde, ist die Annahme von $\Phi \sim 1$ gerechtfertigt.

Den Abbildungen 77 und 78 ist zu entnehmen, daß A_1 und A_2 bei einem X von ca. 0,5 ihr Maximum erreichen und annähernd gleich groß sind. A_2 fällt dann bei X = 1 auf sehr kleine Werte ab, während A_1 noch immer eine Amplitude von annähernd 100 mV besitzt. Da A_1 und A_2 ein Maß für die Anzahl der zur Verfügung gestellten Bindungsplätze sind, kann demnach geschlossen werden, daß bis zum Schnittpunkt der Kurven von A_1 und A_2 der Vorgang, für den τ_2 die charakteristi-

sche Zeit ist, mehr Bindungsplätze zur Verfügung stellt als der Vorgang, dessen charakteristische Zeit τ_1 ist. Bei höherem X kehren sich die Verhältnisse dann um.

Von Lang und Eyring [11] wurde wie in dieser Arbeit die Kinetik von Octyl-phenyl-polyoxyäthylen-16 (OPE_{16}) gemessen. Im Gegensatz zu meinen Ergebnissen wird dort nur eine Relaxationszeit beschrieben. Die angegebenen Werte sind, verglichen mit dem von mir gefundenen τ_2 um etwa den Faktor 5 kleiner. Bei beiden Arbeiten wurde von einer Zellentemperatur von 20 °C ausgegangen. Bei Lang und Eyring ist die Temperatur nach dem T-Sprung ca. 25 °C, in dieser Arbeit bei ca. 22 °C. Diese Temperaturdifferenz kann aber allenfalls die Relaxationszeiten um den Faktor 2 verkürzen. Die verbleibende Diskrepanz ist auch durch keine der übrigen sich unterscheidenden Versuchsbedingungen zu erklären.

Abschließend soll versucht werden, durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den derzeit gültigen Theorien der Mizellbildung Werte für die Verteilungsbreite, Dissoziationskonstante, effektive Breite des Minimums und die Aggregationszahl des kritischen Keims zu gewinnen:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{\bar{b}_m}{\sigma^2} + \frac{\bar{b}_m}{\bar{m}} \cdot X \qquad \text{Aniansson}$$

$$\frac{1}{\tau_2} \sim \frac{\bar{b}_n \bar{m}^2}{d} \cdot X^{n/m} \left[1 + \left(\frac{\sigma^2}{\bar{m}}\right) X\right]^{-1} \qquad \text{Aniansson}$$

$$\frac{1}{\tau_2} \sim \bar{b}_n \bar{m} \frac{m-\sigma}{d} X^{n/m}$$ Kahlweit und Chan

Für $1/\tau_1$ wird also ein linearer Anstieg mit steigendem X erwartet. Der Schnittpunkt mit der $1/\tau_1$-Achse ist $\bar{b}_m/\sigma^2$. Ist $1/\tau_1$ gleich null, so ist $X = -m/\sigma^2$. Durch Messung von τ_1^{-1} in Abhängigkeit von X ist es deshalb möglich, mit Kenntnis von m die Dissoziationskonstante $\bar{b}_m$ und die Halbwertsbreite σ der Größenverteilung der Mizellen zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurde jedoch bei allen Messungen von τ_1^{-1} in Abhängigkeit von X ein konvexer Kurvenverlauf erhalten (vgl.Abb.48 bis 51,58,61 usw.). Trotzdem wurde versucht, sowohl bei kleinem X als auch bei X > 0,3, bei dem eine annähernd lineare Abhängigkeit des τ_1^{-1} gefunden wurde, eine Gerade durch die Meßpunkte zu legen. Die Geraden, die durch die Meßpunkte bei X > 0,3 gelegt wurden, schnitten die Ordinate bei negativen Werten für τ_1^{-1} und lieferten damit keine auswertbaren Ergebnisse. Es gelang aber, durch Auswertung der Abbildungen 58, 61 und 63 wenigstens Schätzwerte für σ und $\bar{b}_m$ zu bekommen. Dabei wurde bei allen drei Auswertungen für σ ein Wert zwischen 20 und 30, für $\bar{b}_m$ ein Wert zwischen 1 bis $2 \cdot 10^6$ sec^{-1} erhalten.

Die von der Theorie nicht vorhergesagte überproportionale Zunahme von τ_1^{-1} als Funktion von t könnte damit erklärt werden, daß sowohl $\bar{b}_m$ als auch σ und $\bar{m}$ konzentrationsabhängig sind, eine Annahme,die nicht unvernünftig ist. Um den kon-

vexen Kurvenverlauf zu erklären, müßte $\bar{b}_m$ größer, σ und/oder $\bar{m}$ kleiner werden. Leider können diese Informationen nicht durch ausschließliche Messungen von τ_1^{-1} erhalten werden.

Quantitative Aussagen über den Verlauf von τ_2^{-1} in Abhängigkeit von X können nicht gemacht werden, da aus den Auswertungen der τ_1^{-1}-Kurven keine genauen Werte für σ erhalten wurden. Doch sollen im Folgenden einige Erklärungen versucht werden.

Bei fast allen Relaxationskurven mit τ_2 als charakteristischer Zeit wird oberhalb X = 0,3 eine lineare Abhängigkeit des τ_2^{-1} mit wachsendem X erhalten. Der gekrümmte Kurvenverlauf zwischen $0 \leq X \leq 0{,}3$ könnte dadurch entstehen, daß nahe der kritischen Konzentration noch nicht die endgültige Größenverteilung der Mizellen erreicht ist, d.h. daß in diesem Bereich $\bar{b}_n$, m, d, σ und n keine Konstanten, sondern konzentrationsabhängig sind. Nimmt man an, daß nach der Einstellung der endgültigen Form der Verteilungskurve $\bar{b}_n$, m usw. nur noch schwach konzentrationsabhängig sind, so ist $1/\tau_2$ proportional $X^{n/m}$ mit n gleich der Aggregationszahl im geschwindigkeitsbestimmenden Bereich. Liegt n sehr nahe an m, so wird ein annähernd linearer Verlauf von τ_2^{-1} mit X erwartet.

Meine experimentellen Ergebnisse würden also aussagen, daß die von mir untersuchten Seifen bei den gemessenen Temperaturen Aggregationszahlen des kritischen Keims nahe der

mittleren Aggregationszahl der Mizellen besitzen. Für eine quantitative Diskussion halte ich den Zeitpunkt noch nicht für gekommen, da mit keiner der hier zitierten Theorien der gefundene experimentelle Verlauf von τ_1^{-1} und τ_2^{-1} mit wachsendem X beschrieben werden kann.

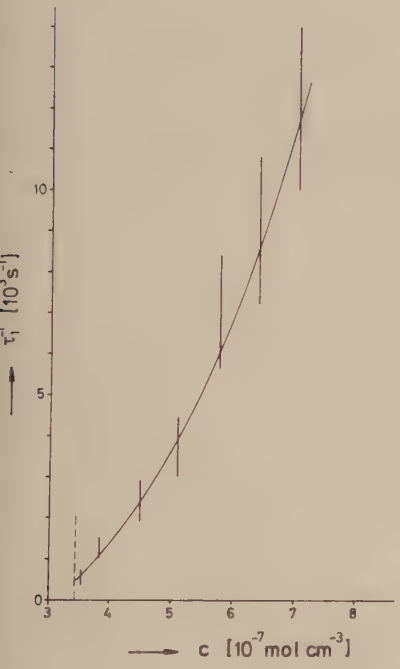


Abb.48.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C;
$c_{ANS} = 0$.

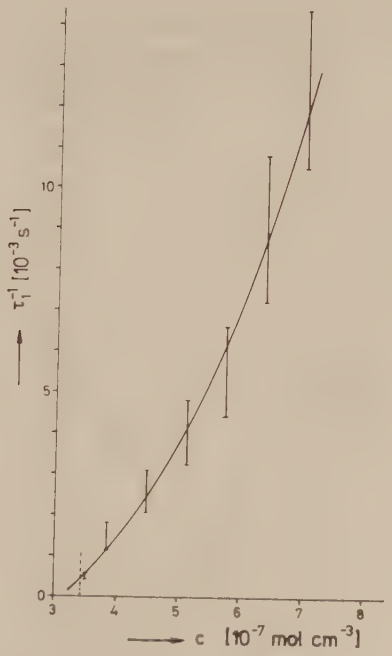


Abb.49.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C;
$c_{Erythrosin\ B} = 0$.

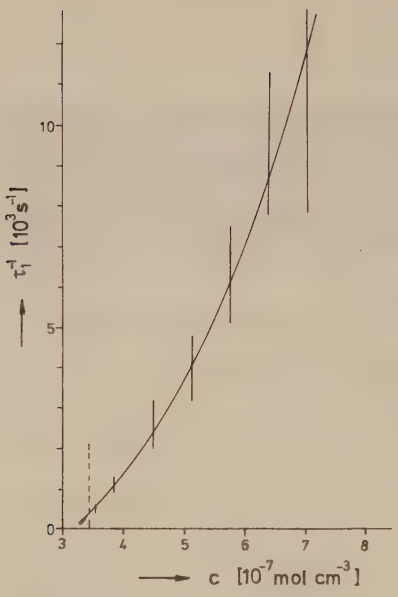


Abb.50.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C; $c_{NPN} = 0$.

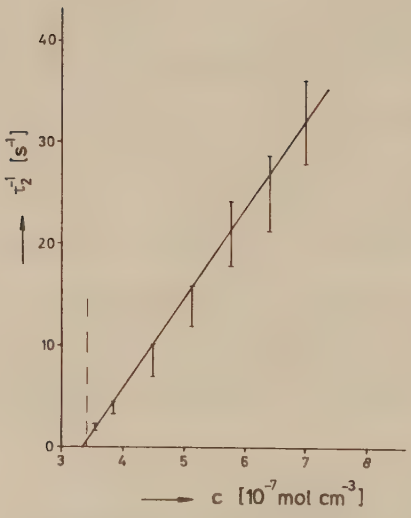


Abb.51.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C; $c_{ANS} = 0$.

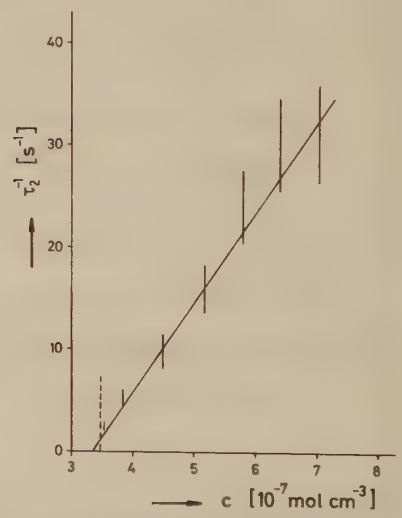


Abb.52.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C; $c_{Erythrosin\ B} = 0$.

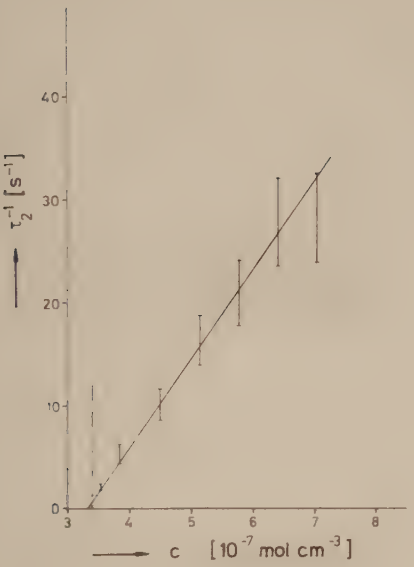


Abb.53.
τ_2^{-1} in Abhängigigkeit von der Triton-X=100-Konzentration bei 10 °C;
c_{NPN} = 0.

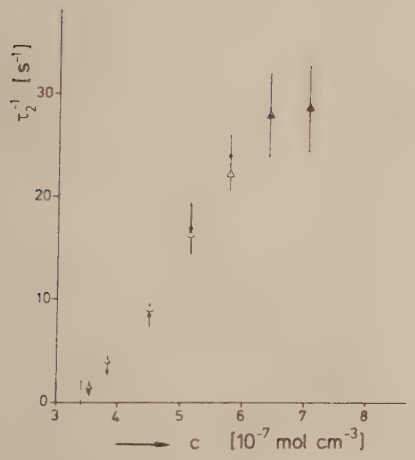
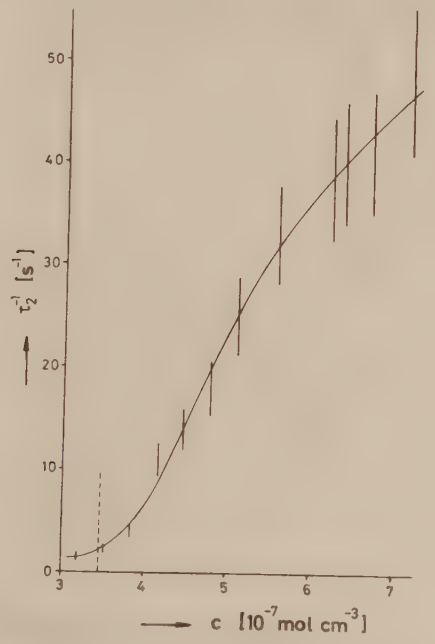


Abb.54.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X=100-Konzentration bei 10 °C:
● c_{NPN} 10^{-5} mol/l
Δ c_{NPN} $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Abb.55.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X=100-Konzentration bei 10 °C;
verwendeter Farbstoff Erythrosin B.
Φ = konstant.



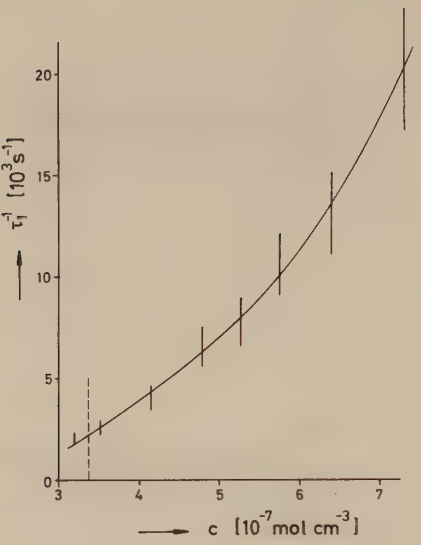


Abb.56.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C; verwendeter Farbstoff Erythrosin B. Φ = konstant.

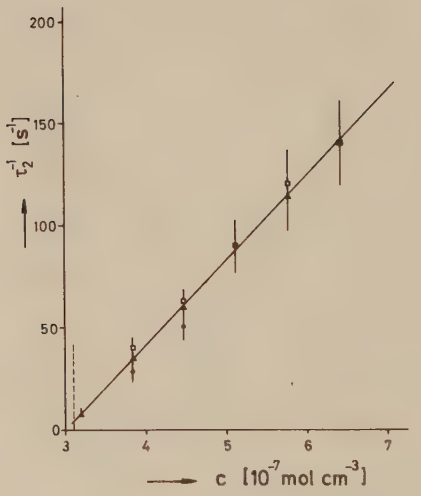


Abb.57.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100 Konzentration bei 20 °C:
Δ Mg-ANS
□ Erythrosin B
● NPN

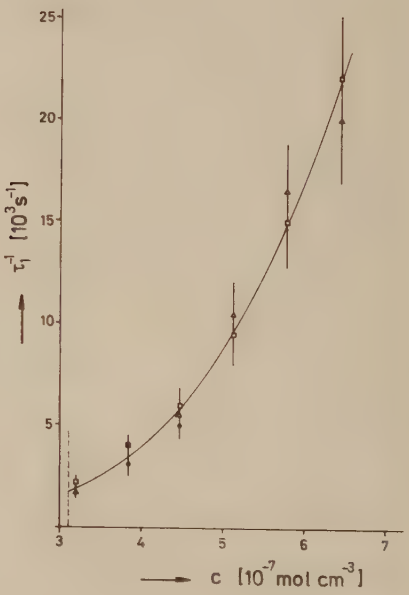


Abb.58.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 20 °C:
Δ Mg-ANS
□ Erythrosin B
● NPN

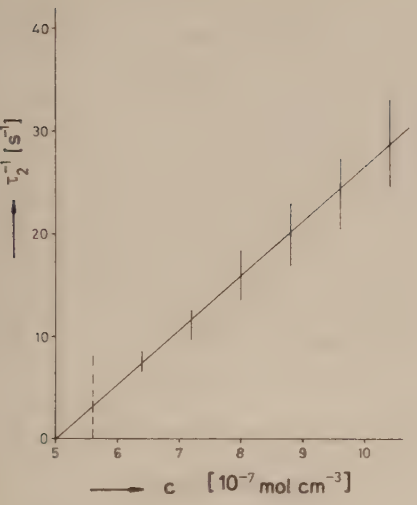


Abb.59.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 1-molaren Harnstoff-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

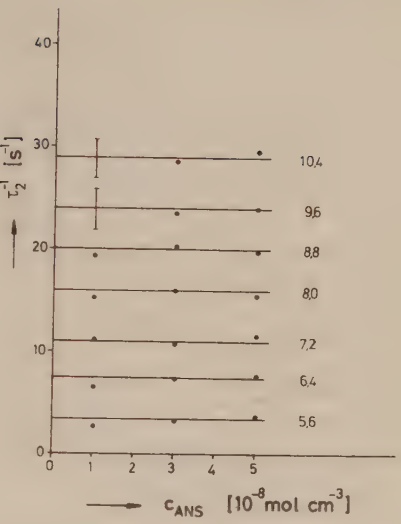


Abb.60.
Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

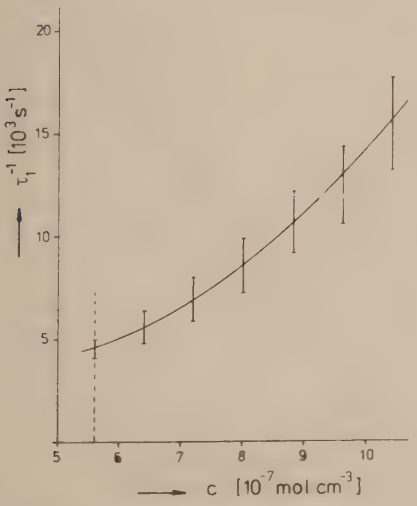


Abb.61.
τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 1-molaren Harnstoff-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

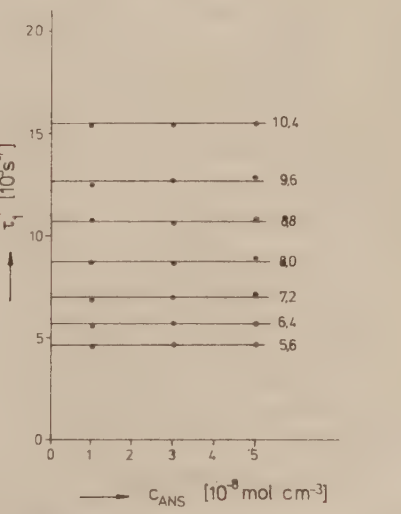


Abb.62.
Abhängigkeit von τ_1^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

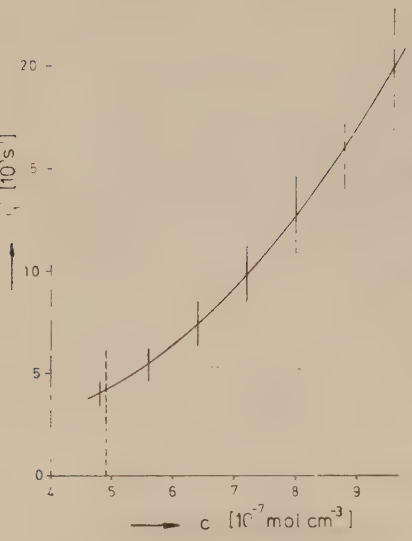


Abb.63.

τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 0,2-molaren Pyridinol-2-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

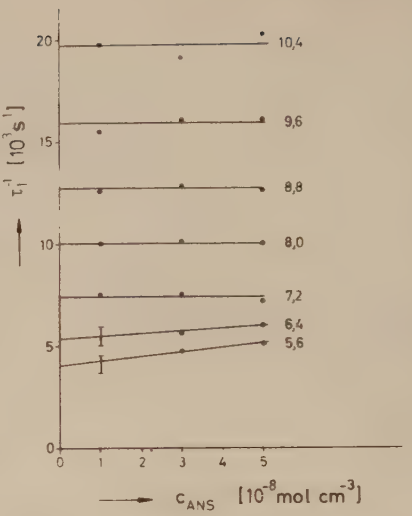


Abb.64.

Abhängigkeit von τ_1^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen in einer 0,2-molaren Pyridinol-2-Lösung. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

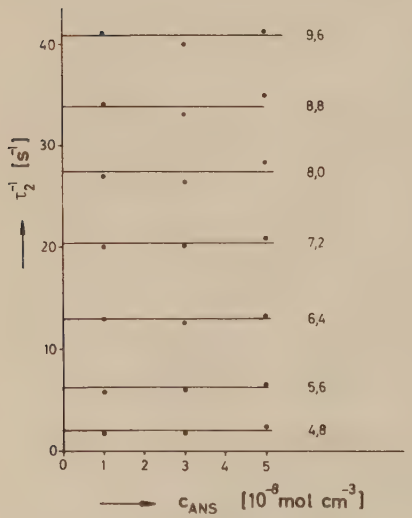


Abb.65.

Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen in einer 0,2-molaren Pyridinol-2-Lösung. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

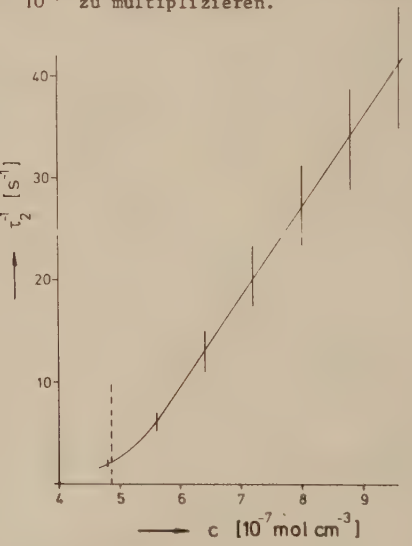


Abb.66.

τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 0,2-molaren Pyridinol-2-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

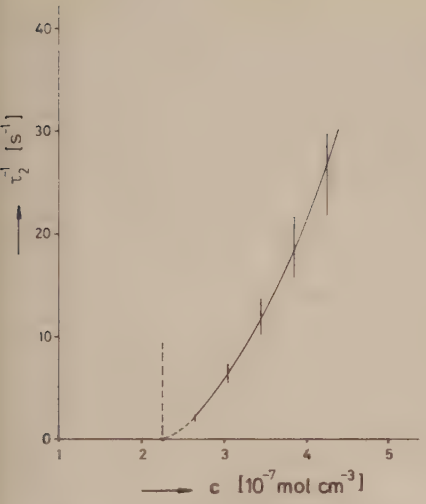


Abb.67.

τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 0,5 n NaCl-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

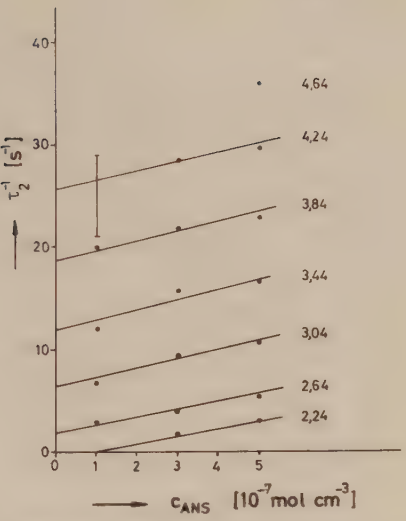


Abb.68.

Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen in einer 0,5 n NaCl-Lösung. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

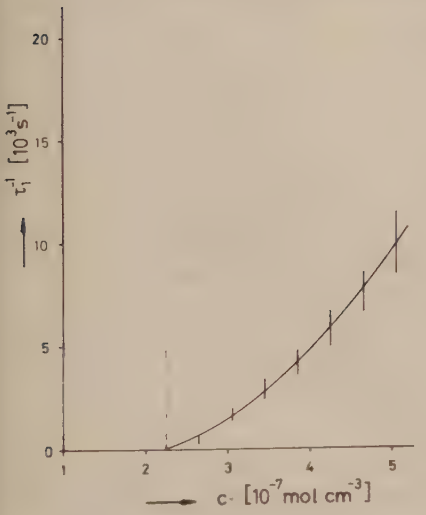


Abb.69.

τ_1^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C in einer 0,5 n NaCl-Lösung; $c_{ANS} = 0$.

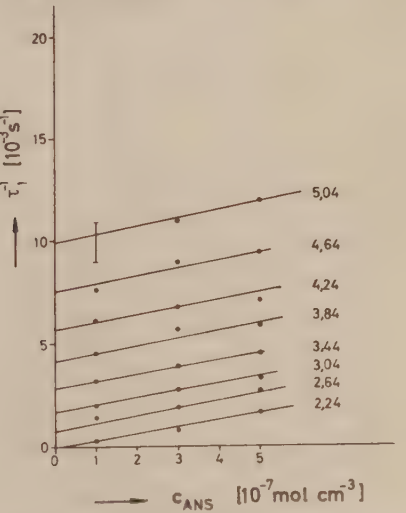


Abb.70.

Abhängigkeit von τ_1^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen in einer 0,5 n NaCl-Lösung. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

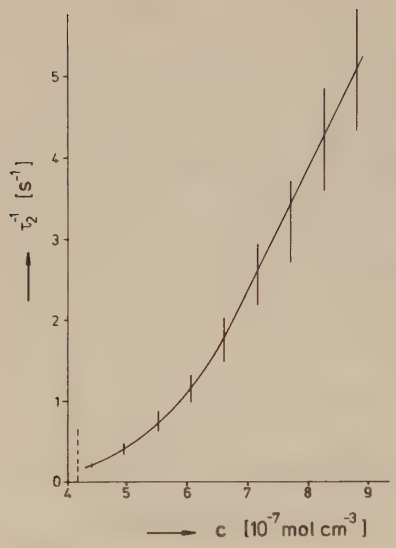


Abb. 71.

τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-165-Konzentration bei 20 °C;
$c_{ANS} = 0$.

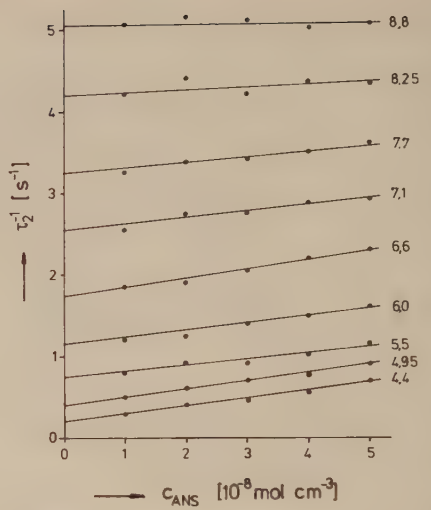


Abb. 72.

Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen von Triton-X-165. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

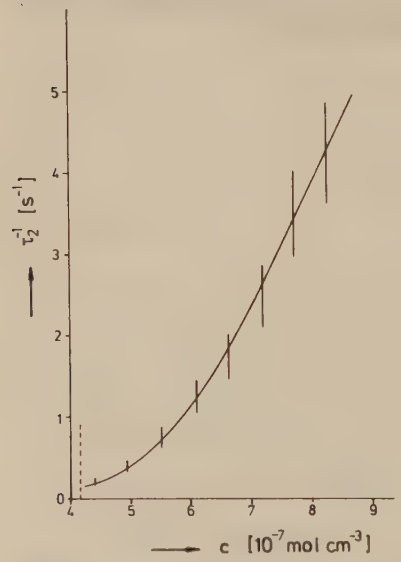


Abb. 73.

τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-165-Konzentration bei 20 °C;
$c_{Erythrosin\ B} = 0$.

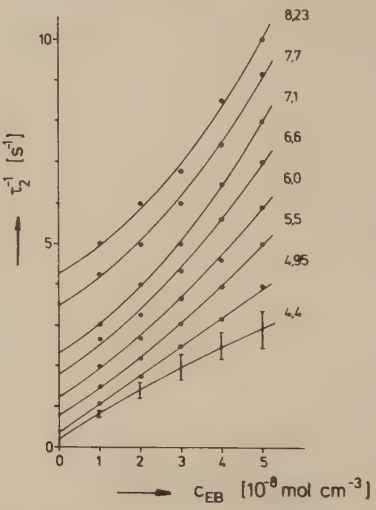


Abb. 74.

Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Erythrosin B-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen von Triton-X-165. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

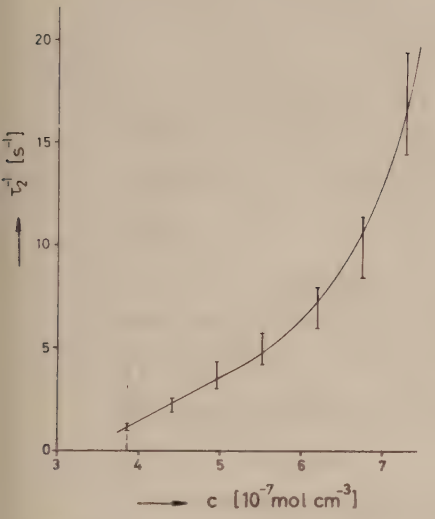


Abb. 75.
τ_2^{-1} in Abhängigkeit von der Triton-X-165-Konzentration bei 30 °C;
c_{ANS} = 0.

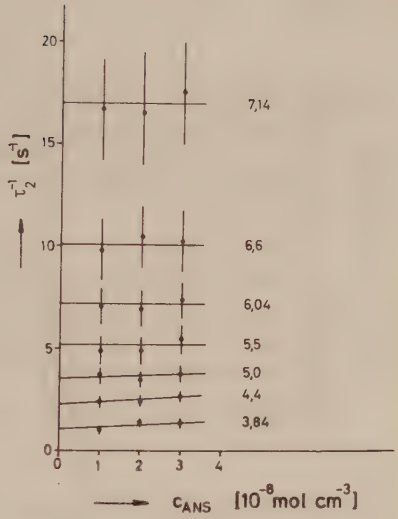


Abb. 76.
Abhängigkeit von τ_2^{-1} von der Mg-ANS-Konzentration bei verschiedenen Seifenkonzentrationen von Triton-X-165 bei 30 °C. Die angegebenen Seifenkonzentrationen sind mit dem Faktor 10^{-7} zu multiplizieren.

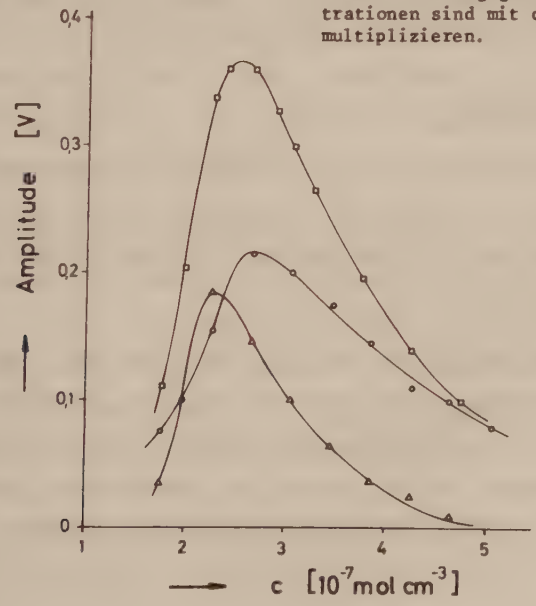


Abb. 78 Relative Relaxationsamplituden in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration in einer 0,5 n NaCl-Lösung bei 10 °C;
$c_{ANS} = 5 \cdot 10^{-8}$ mol cm^{-3}.

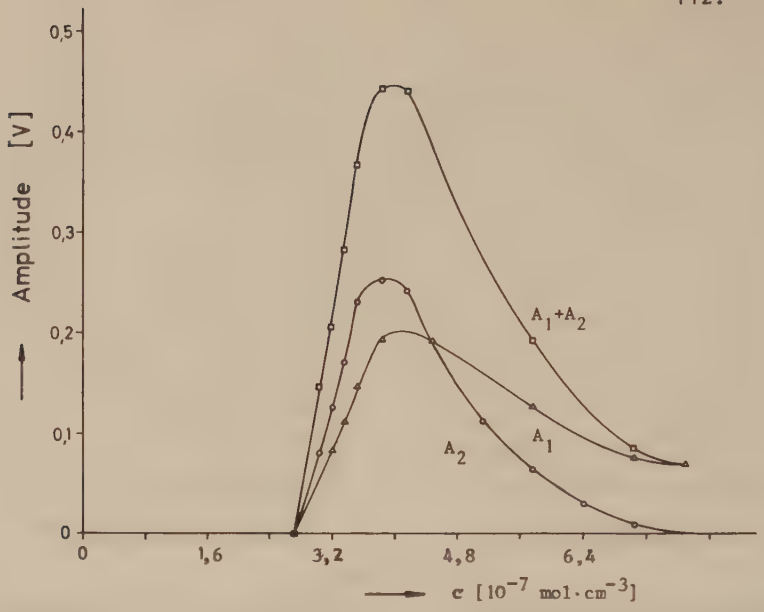


Abb.77 Relative Relaxationsamplituden in Abhängigkeit von der Triton-X-100-Konzentration bei 10 °C; $c_{ANS} = 3 \cdot 10^{-8}$ mol cm^{-3}.

X. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit ist Teil eines Projekts, in dem versucht werden sollte, an anionischen, kationischen und nichtionischen Detergentien gleicher Struktur die Kinetik der Mizellbildung aufzuklären.

Der erste Abschnitt beschreibt die Versuche, eine Seife zu synthetisieren, an der nebeneinander ESR-, Röntgenkleinwinkel- und kinetische Messungen ausgeführt werden können. Da dieser Versuch mißlang, wurden als Ausweg Seifen vom Typ der n-Alkyl-phenyl-polyoxyäthylen-Verbindungen gewählt.

Der zweite Abschnitt beschreibt die heute gültigen Theorien der Kinetik der Mizellbildung, der dritte das Verhalten von Polyoxyäthylen-Verbindungen in wäßriger Lösung.

Im vierten Abschnitt werden die Messungen der kritischen Konzentration von Triton-X-100, Triton-X-165 und Triton-X-705 mit Hilfe eines Fluoreszenzindikators und ihre Abhängigkeit unter dem Einfluß von verschiedenen Additiven gemessen.

Im fünften Abschnitt wird über die T-Sprung-Apparatur berichtet, im sechsten über die Messung des Phasendiagramms von Triton-X-100 und Marlophen-810. Es wird ebenfalls über erste Messungen der Kinetik der Entmischung im System H_2O - Triton-X-100 - 1 n NaCl berichtet. Es wurde gefunden, daß die Relaxationszeiten sowohl von der Konzentration der Seife als auch von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängen.

In Abschnitt sieben wird der Versuch, mit Hilfe einer Fluoreszenztitration die Aggregationszahl der Mizellen von Triton-X-100 zu bestimmen, beschrieben. Im Gegensatz zum Ergebnis anderer Autoren konnte die Aggregationszahl nicht, wohl aber die Assoziationskonstante K_α der Adsorption von Mg-ANS an die Mizellen bestimmt werden.

In Abschnitt acht werden die Ergebnisse der mit der T-Sprung-Apparatur gemessenen Relaxationszeiten dargestellt.

Die untersuchten Detergentien waren Triton-X-100 und Triton-X-165, deren Kinetik der Mizellbildung mit Hilfe von drei Fluoreszenzfarbstoffen und mit Zusatz von verschiedenen Additiven gemessen wurde.

In der dann folgenden Diskussion der bestehenden Theorien der Mizellbildung konnten die Zweifel an deren Gültigkeit verstärkt werden.

XI. LITERATUR

[1] Stauff, J., Kolloidchemie. Springer Verlag, Berlin 1960.

[2] Corkill, J.M., Adv.Coll.Interf.Sci. 2, 297 (1969).

[3] McBain, J.W., Trans.Faraday Soc. 9, 99 (1913).

[4] Murray, R.C. und G.S. Hartley, Trans.Faraday Soc. 31 183 (1935).

[5] Mukerjee, P., Adv.Coll.Interf.Sci. 1, 241 (1967).

[6] Colen, A.H., J.Phys.Chem. 78, 1676 (1974).

[7] Rassing, J., P-J. Sams und E. Wyn-Jones, J.Chem.Soc. Faraday Trans.IIc, 1247 (1974).

[8] Lang, J., C. Tondre, R. Zana, J.Phys.Chem. 79, 276 (1975).

[9] Kresheck, G.C., E. Hamori, G. Davenport und H.A. Scheraga, J.Am.Chem.Soc. 88, 246 (1966).

[10] Yasunaga, T., K. Takeda, S. Herada, J.Coll.Interf.Sci. 42, 457 (1973).

[11] Lang, J., E. Eyring, J.Polymer Sci. 10, 89 (1972).

[12] Tondre, C., J. Lang und R. Zana, J.Coll.Interf.Sci. 52, 372 (1975).

[13] Florence, A.T., Adv.Coll.Interf.Sci. 2, 115 (1968).

[14] Herrmann, U., Dissertation, Göttingen Mai 1976.

[15] Ostner, W., Dissertation, Göttingen März 1976

[16] Fox, K.K., Trans.Faraday Soc. 67, 2802 (1971).

[17] Rozantsev, E.G. und D. Sholle, Synthesis 1971, 190.

[18] Osiecki, J.H. und E.F. Ullmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 1078 (1968).

[19] Seigle, L.W. und H.B. Hass, J.Organ.Chem. 5, 100 (1940).

[20] Sayre, R., J.Am.Chem.Soc. 77, 6689 (1955).

[21] Lamchen, M. und T.W. Mittag, J.Chem.Soc.(C) 1966, 2300.

[22] Weygand, C. und R. Gabler, J.prakt.Chem. N.F. 155, 338 (1940).

[23] Gray, G.W., B. Jones und F. Marson, J.Chem.Soc. 1956, 1417.

[24] Vanderbilt, B.M. und H.B. Hass, Industr.Eng.Chem. 32, 34 (1940).

[25] Hubbell, W.L., Biochem.Biophys.Acta 219, 415 (1970).

[26] Houben, J. und Th.Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XI/2, S.190. Georg-Thieme Verlag, 1958.

[27] Kahlweit, M., in: Physical Chemistry, Vol.II, H.Eyring (Ed.), S.675-698. Academic Press, New York 1975.

[28] Herrmann, U. und M. Kahlweit, Ber.Bunsenges.physik. Chem. 77, 1119 (1973).

[29] Aniansson, E.A.G., S.N.Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I.Kielmann, W.Ulbricht, R.Zana, J.Lang und C.Tondre, J.Phys.Chem. 80, 9 (1976).

[30] Kahlweit, M. und S.-K. Chan, Vorlesung, Wintersemester 1975/76.

[31] Schick, M., Nonionic Surfactants. E.Arnold-Verlag, London 1967.

[32] Mohr, K.H. und F. Wolf, Kolloid-Z. 229, 38 (1969).

[33] Kuriyama, K., Kolloid-Z. 180, 55 (1961).

[34] Parker, C., Photoluminescence in Solutions. Elsevier Publ.Comp., Amsterdam 1968.

[35] Crook, E.H., D.B. Fordyce und G.F. Trebbi, J.Phys. Chem. 67, 1987 (1963).

[36] Crook, E.H., G.F. Trebbi und D.B. Fordyce, J.Phys. Chem. 68, 3592 (1964).

[37] Schott, H., J.Coll.Interf.Sci. 43, 150 (1973).

[38] Ribeiro, A.A. und E.A. Dennis, J.Phys.Chem. 80, 16 (1976).

[39] Rigler, R., C.R. Rabl und T.M. Jovin, Rev.Sci.Instr. 45, 580 (1974).

[40] Rubalcava, B., D.M. de Munoz und C.Gitler, Biochem. 8, 2742 (1969).

[41] Biaselle, C.J. und D.B. Millar, Biophys.Chem. 3, 355 (1975).

[42] Ikeda, S. und G.D. Fasman, J.Polym.Sci. 8, 991 (1970).

[43] Träuble, H. und P. Overath, Biochim.Biophys.Acta 307, 491 (1973).

L e b e n s l a u f

Am 20.2.1949 wurde ich in Moers als Sohn des Heinz Martell und seiner Ehefrau Margarete geboren. Nach dem Besuch der Grundschule in Moers wechselte ich 1959 auf die Julius-Stursberg-Schule in Neukirchen-Vluyn, wo ich 1968 das Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig bestand.

1968 begann ich in Göttingen mit dem Studium der Chemie. Die Vordiplomprüfung bestand ich 1971. Von Oktober 1971 bis September 1972 erstellte ich am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Aufsicht von Herrn Professor M. Kahlweit meine Diplomarbeit mit dem Titel "Über den Einfluß von organischen Substanzen auf die Wachstumsgeschwindigkeit von NH_4Cl-, NH_4Br- und CsCl-Dendriten in wäßriger Lösung". Die Hauptdiplomprüfung im Fach Chemie bestand ich am 27. Oktober 1972. Zwischen Oktober 1972 und September 1976 entstand unter der Anleitung von Herrn Professor M. Kahlweit die hier vorliegende Dissertation.